



Vasco Manuel Branco Pinto

Licenciado em Energias Renováveis e Ambiente

**Aplicação de Biogás em Células de
Combustível de Carbonato Fundido:
Revisão Bibliográfica**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor
Auxiliar da UNL/FCT

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves

Arguente: Professora Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando

Vogal: Professor Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Junho 2021

Copyright

Aplicação de Biogás em Células de Carbonato Fundido: Revisão Bibliográfica

Copyright © Vasco Manuel Branco Pinto, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“e, no entanto, ela move-se”

Galileu Galilei

*“Pensar constantemente no problema até que os primeiros raios
se convertam, pouco a pouco, numa torrente de luz”*

Isaac Newton

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor Nuno Lapa, pelo conhecimento, disponibilidade, apoio e oportunidade na realização desta dissertação.

Às coordenadoras do curso de mestrado, primeiro, a Professora Doutora Benilde Mendes, depois, a Professora Doutora Margarida Gonçalves, por todo o conhecimento, aprendizagem e pela motivação e apoio, ao longo curso.

A todos os professores do corpo docente, pelo seu conhecimento, aprendizagem, paciência, disponibilidade e apoio prestado, durante todo o processo do Mestrado em Bioenergia.

A todos os meus colegas de curso, pela amizade, apoio e pelos bons momentos partilhados nas aulas e nos grupos de trabalho.

À minha família, pelo apoio e motivação que me deram e também pela compreensão de ter estado mais ausente, durante este período de dedicação ao Mestrado.

Resumo

Este trabalho consiste numa revisão bibliográfica relativa à valorização energética do biogás em células de combustível de carbonato fundido, uma vez que, no contexto energético atual, é urgente encontrar alternativas à utilização dos combustíveis fósseis, que apresentam níveis elevados de emissões poluentes, contribuindo para o aumento do aquecimento global através dos gases de efeito de estufa (GEE). Paralelamente, acresce também a necessidade de tratar os mais variados tipos de resíduos (orgânicos urbanos e industriais, lamas das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), entre outros resíduos orgânicos facilmente biodegradáveis).

Assim, as centrais baseadas na digestão anaeróbia são uma tecnologia com grande potencial para a conversão eficiente de resíduos orgânicos, em biogás (biocombustível gasoso) e em produtos que poderão ser utilizados como biofertilizantes.

O biogás é constituído essencialmente por metano e dióxido de carbono, com grande potencial energético, tanto na sua forma bruta como quando se procede ao seu melhoramento (*upgrading*). Os métodos comerciais existentes para a sua valorização incluem produção de calor e vapor por combustão direta, produção de eletricidade e calor, através de unidades combinadas de energia e calor e conversão para energia mecânica em veículos automóveis.

Um dos métodos mais eficientes são as células de combustível, dispositivos eletroquímicos que transformam continuamente energia química em energia elétrica, desde que lhes seja fornecido um combustível e um oxidante, sendo, ainda, o conversor de energia mais ambientalmente benigno, em comparação com qualquer dispositivo de escala equivalente.

Na categoria das células de combustível, as que possuem eletrólito de carbonato fundido, são células de alta temperatura capazes de reformar o biogás no seu interior, transformando o metano em hidrogénio. Para que as reações da célula possam acontecer e produzir eletricidade, o dióxido de carbono é utilizado como reagente, o que torna a integração deste tipo de células em centrais de digestão anaeróbia, num sistema único e virtuoso.

Palavras-chave: Biogás, Células de combustível de carbonato fundido, Digestão anaeróbia, Economia de baixo carbono, Resíduos.

Abstract

This work consists of a literature review on the energy recovery of biogas in molten carbonate fuel cells, since, in the current energy context, it is urgent to find alternatives to the use of fossil fuels, which have high levels of pollutant emissions, contributing to the increase in global warming through greenhouse gases (GHG). At the same time, there is also the need to treat the most varied types of waste (urban and industrial organic, sludge from Wastewater Treatment Plants (WWTP), among other easily biodegradable organic waste).

Thus, plants based on anaerobic digestion are a technology with great potential for the efficient conversion of organic waste into biogas (gaseous biofuel) and into products that can be used as biofertilizers.

Biogas consists essentially of methane and carbon dioxide, with great energy potential, both in its raw form and when it is improved (upgrading). Existing commercial methods for its valorization include direct combustion heat and steam production, electricity and heat production through combined heat and power units, and conversion to mechanical energy in motor vehicles.

One of the most efficient methods is fuel cells, electrochemical devices that continuously transform chemical energy into electrical energy, provided they are supplied with a fuel and an oxidizer, and are the most environmentally benign energy converter, compared to any device of equivalent scale.

In the fuel cell category, those with molten carbonate electrolyte are high-temperature cells capable of reforming the biogas inside, transforming methane into hydrogen. So that the cell's reactions can happen and produce electricity, carbon dioxide is used as a reagent, which makes the integration of this type of cells in anaerobic digestion centers, in a unique and virtuous system.

Keywords: Anaerobic digestion, Biogas, Low carbon economy, Molten carbonates fuel cells, Waste.

Índice

Copyright.....	i
Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract	ix
Índice.....	xi
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
Lista de Abreviaturas	xvii
1 Introdução.....	1
1.1 Motivação e enquadramento	1
1.2 A importância das energias renováveis	2
1.3 Estratégias de desenvolvimento para as FER em Portugal	6
1.4 Objetivos do trabalho	8
1.5 Estrutura da tese	8
2 Contexto e Estado da Arte.....	9
3 Fundamentação Teórica.....	14
3.1 Digestão Anaeróbia	14
3.1.1 Matérias-primas	14
3.1.2 Fases da digestão anaeróbia	15
3.1.3 Fatores que influenciam o processo da DA.....	19
3.2 Biogás	25
3.2.1 Utilização do biogás.....	27
3.3 Tecnologias de Produção de Energia a partir do Biogás	30
3.3.1 Turbina a vapor	33
3.3.2 Turbinas e microturbinas a gás	34
3.3.3 Motor de combustão interna alternativo	35
3.3.4 Células de combustível.....	39
4 A Célula de Combustível de Carbonato Fundido.....	55
4.1 História da célula de combustível de carbonato fundido	55
4.2 Características da MCFC.....	56
4.3 Captura e sequestro de CO ₂	57
4.4 O biogás como combustível para as células de carbonato fundido.....	58

4.4.1	Limpeza do gás combustível.....	61
4.5	Análise de Ciclo de Vida e consumo de recursos relativos à valorização do biogás ...	62
4.5.1	Resultados – avaliação do impacte ambiental.....	64
4.5.2	Cenário MCI.....	65
4.5.3	Cenário MCFC.....	66
4.5.4	Cenário biometano.....	67
4.5.5	Comparação	68
5	Conclusões.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Produção anual de energia elétrica com base em FER, em Portugal	6
Figura 2.1 – Representação esquemática do ciclo sustentável do biogás.....	9
Figura 3.1 – Benchmarks para rendimentos específicos de metano.....	15
Figura 3.2 – Quatro fases biológicas e os respetivos grupos bacterianos envolvidos em cada fase do processo da DA (adaptado de Pramanik et al., 2019).	18
Figura 3.3 – Produção de biogás e de metano relativa, em função da temperatura.	20
Figura 3.4 – Produção de biogás em função do TRH.	23
Figura 3.5 – Tipos de agitação e mistura do digestor: (a) recirculação externa de lamas, (b) agitação mecânica interna e (c) recirculação externa de gás.	24
Figura 3.6 – Utilização e valorização do biogás, incluindo pré-tratamento e upgrading.	28
Figura 3.7 – Ciclo simples de uma turbina a vapor (adaptado de EPA, 2007).	33
Figura 3.8 – Componentes de uma turbina a gás de ciclo simples (adaptado de EPA, 2007). ...	35
Figura 3.9 – Vista interior e exterior de um motor de combustão interna alternativo. (https://pt.3dexport.com/3dmodel-4-cylinder-engine-block-cutaway-90043.htm).....	36
Figura 3.10 - Ciclo de 4 tempos do motor de combustão interna alternativo Otto. (https://educacaoautomotiva.com/2017/07/06/motor-4-tempos-como-funciona/).....	37
Figura 3.11 – Motor alternativo a biogás num sistema CHP.	39
Figura 3.12 – Princípio de funcionamento da célula de combustível.....	40
Figura 3.13 – Esquema de funcionamento da célula de combustível alcalina.	45
Figura 3.14 – Esquema de funcionamento da célula PEM.....	46
Figura 3.15 – Esquema de funcionamento de uma célula SOFC.	47
Figura 3.16 – Processo de funcionamento da célula de combustível de carbonato fundido.	49
Figura 3.17 – Secção transversal de uma MCFC.	50
Figura 3.18 – Esquema de funcionamento de uma célula DMFC.....	52
Figura 4.1 – Central com célula de combustível de carbonato fundido, da empresa FuelCell Energy, de 1,4 MW, no Trinity College, em Connecticut, EUA.	56
Figura 4.2 – Comparação da performance entre centrais com MCFC a biogás vs gás natural, em diferentes locais e diferentes clientes (adaptado de Farooque et al, 2015).....	59
Figura 4.3 – Exemplo de uma alimentação flexível de combustível, com mudança automática de fluxo de combustível de biogás para gás natural (adaptado de Farooque et al., 2015).	60
Figura 4.4 – (a) uso direto do biogás num MCI; (b) uso direto de biogás numa célula de combustível de carbonato fundido; (c) upgrading do biogás (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).	63
Figura 4.5 – Contribuição de cada subprocesso do sistema para cada categoria de impacto, no cenário MCI (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).	66
Figura 4.6 - Contribuição de cada subprocesso do sistema para cada categoria de impacto, no cenário MCFC (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).	67
Figura 4.7 - Contribuição de cada subprocesso do sistema para cada categoria de impacto, no cenário HPWS (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).....	68

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Gamas de temperatura ótima e TRH típicos (adaptado de Seadi et al., 2008)	20
Tabela 3.2 – Benefícios ambientais do biogás (adaptado de Mao et al., 2015).	25
Tabela 3.3 – Composição do biogás (adaptado de Seadi et al., 2008).	26
Tabela 3.4 – Comparação do poder calorífico de vários combustíveis e respetivas emissões de CO ₂ equivalente (adaptado de Abbasi et al., 2012).....	26
Tabela 3.5 – Teores de metano de diferentes matérias-primas (adaptado de Seadi et al., 2008).27	
Tabela 3.6 – Remoção necessária de contaminantes do biogás, consoante a aplicação.....	29
Tabela 3.7 – Métodos de remoção de CO ₂ e H ₂ S, (adaptado de Appels et al., 2008).....	29
Tabela 3.8 – Comparação das várias tecnologias CHP, de parâmetros de dimensionamento, desempenho e custo (adaptado de EPA, 2017).	32
Tabela 3.9 – Características dos principais tipos de células de combustível.	44
Tabela 3.10 – Reduções de emissões alcançadas através da substituição de motores a gás por células de combustível em centrais de digestão anaeróbia (adaptado de Torija et al., 2015).	53
Tabela 4.1 – Características da célula de carbonato fundido (adaptado de Mehmeti et al., 2016).	57
Tabela 4.2 – Composição típica e potenciais contaminantes do gás natural vs biogás de diferentes fontes (adaptado de Farooque et al., 2015).....	61
Tabela 4.3 – Parâmetros técnicos assumidos para o MCI, MCFC e HPWS	64
Tabela 4.4 – Comparação dos resultados de impacte do ciclo de vida obtidos para os diferentes cenários	69
Tabela 4.5 - Comparação dos resultados de impacte do ciclo de vida obtidos para os diferentes cenários, não tendo em conta a recuperação de calor (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).	70

Lista de Abreviaturas

ACV – Análise de Ciclo de Vida

AFC – Célula de Combustível Alcalina

BP – Biomassa da Pecuária

BRA – Biomassa de Resíduos Alimentares

CA – Corrente Alternada

CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão

CHP – Centrais de Produção Combinadas de Calor e Eletricidade Centralizadas

COP21 – Vigésima primeira Conferência das Partes na Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima

COP3 – Terceira Conferência das Partes na Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima

DA – Digestão Anaeróbia

DGEG – Direção-Geral de Energia e Geologia

DMFC – Célula de Combustível de Metanol Direto

DOE – Departamento de Energia dos Estados Unidos da América

EPE – Política Energética Europeia

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FER – Fonte de Energia Renovável

FORSU – Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos

GEE – Gases de Efeito de Estufa

GNC – Gás Natural Comprimido

GPL – Gás de Petróleo Liquefeito

HPWS – Lavagem com Água a Alta Pressão

I&I – Investigação e Inovação

JOUE – Jornal Oficial da União Europeia

MCFC – Célula de Combustível de Carbonato Fundido

MCI – Motor de Combustão Interna

OLR – Taxa de Carga Orgânica

PAFC – Célula de Combustível de Ácido Fosfórico

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PEE – Pacto Ecológico Europeu

PEMFC – Célula de Combustível de Membrana de Troca de Protões

PNAER – Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis

PNEC – Plano Nacional Integrado de Energia e Clima

RED I – Diretiva 2009/28/CE

RED II – Diretiva da EU 2018/2001

RGGR – Regime Geral de Gestão de Resíduos

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SOFC – Célula de Combustível de Óxido Sólido

TRH – Tempo de Retenção Hidráulico

UE – União Europeia

VFA – Ácidos Gordos Voláteis

VOCs – Compostos Orgânicos Voláteis

1 Introdução

1.1 Motivação e enquadramento

Num cenário mundial, com intensa competição por recursos naturais necessários para o desenvolvimento tecnológico, os países e as suas populações têm vindo a confrontar-se com a escassez de recursos, como a água, alimentos, matérias-primas e energia.

A energia tem um papel muito importante para os sistemas produtivos e urbanos, sendo fundamental a sua disponibilidade para a economia local e global. A disponibilidade de energia abundante e barata é um dos pilares fundamentais das sociedades humanas modernas. No entanto, a dependência atual em combustíveis fósseis é claramente insustentável a médio e longo prazo (Castro, 2012).

Os processos energéticos são um ponto central nas questões ambientais. Iniciou-se uma mudança de comportamentos relativamente à utilização e ao consumo de energia, com a crise do petróleo, na década de setenta, e a realização das principais conferências sobre Ambiente, em Estocolmo (1972), no Brasil (1992), em Quioto (1997) – 3ª Conferência das Partes na Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (COP3) e a de Paris (2015) – 21ª Conferência das Partes (COP21). Este processo de mudança levou à procura de critérios de desenvolvimento de novas políticas e processos, tendo em vista a substituição das fontes de energia fósseis, principalmente o petróleo e o carvão, promovendo a eficiência energética e o uso de energias alternativas renováveis.

Ao longo destes anos, o desrespeito pelo Ambiente apresenta agora os seus custos, através da perda da biodiversidade e do aumento do aquecimento global. As emissões dos chamados GEE, derivados da queima dos combustíveis fósseis, têm contribuído para o aquecimento global do planeta, acarretando assim consequências ambientais negativas. As fontes de energia renovável irão contribuir sobremaneira para mitigar os impactos socioambientais negativos ligados à poluição do ar, do solo, dos recursos hídricos e dos oceanos.

O documento, chamado de Acordo de Paris, foi ratificado pelas 195 partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima e pela União Europeia (UE), durante a COP21, realizada em Paris. Um dos objetivos daquele documento definia que os governos dos respetivos países conseguissem manter o aumento da temperatura média mundial abaixo dos 2°C em relação aos níveis pré-industriais, envidando esforços para limitar o aumento a 1,5°C (Acordo de Paris, 2015).

Neste sentido, uma economia que se centra em sistemas de produção de energia com uma natureza mais descentralizada, mais sustentável e ecológica, recorrendo a diversas tecnologias e

usando recursos renováveis e de origem local, é uma alternativa promissora para o panorama geral da energia. Assim, este trabalho pretende dar um contributo positivo, demonstrando que a utilização de uma tecnologia não muito utilizada, a célula de combustível de carbonato fundido, na valorização do biogás proveniente da Digestão Anaeróbia (DA), é uma boa alternativa energética na redução das emissões associadas ao processo de produção de eletricidade a partir de fontes não renováveis.

1.2 A importância das energias renováveis

Atualmente, duas das principais preocupações a nível global estão centradas na substituição do uso dos combustíveis fósseis e no desenvolvimento de uma economia mais circular. Esta situação permite um desenvolvimento mais sustentável e dentro dos limites ecológicos do Planeta Terra, no sentido da redução das emissões de GEE, diretamente ligadas às mudanças climáticas, bem como às questões económicas e/ou sociais associadas a dificuldades de abastecimento (Metz *et al.*, 2007). Apesar de se verificar um forte crescimento das fontes de energia renovável, em particular da eólica, hídrica e solar, ainda existem problemas significativos para ultrapassar, como por exemplo entre a oferta e a procura de energia.

Assim, para assegurar que as melhores opções sejam desenvolvidas e implementadas, todo o ciclo de vida das tecnologias e da produção de energia deve ser considerado, numa perspetiva de *Life Cycle Thinking* (Petit-Boix *et al.*, 2017). Da mesma maneira, a necessidade de se aumentar a sustentabilidade exige que se tenham em conta os aspetos sociais e económicos, de modo a ser possível identificar as melhores soluções.

Justifica-se, pois, o enfoque atual nas energias renováveis, que passa por todas as áreas dos sistemas energéticos, quer na área da eletricidade, quer na área térmica, bem como na área da mobilidade. A área da eletricidade responde às necessidades dos equipamentos elétricos, extensivamente usados pelas sociedades modernas. A área térmica vai ao encontro das necessidades de aquecimento e arrefecimento. A área da mobilidade está presente, por exemplo, no uso dos combustíveis, que neste momento se centram nos recursos fósseis.

Neste contexto, têm sido propostas várias medidas e/ou estratégias de promoção das fontes de energia renováveis (FER), tanto a nível internacional como nacional e regional. O Conselho Europeu, de 8/9 de março de (2007), lançou a noção de Política Energética Europeia (*Energy Policy for Europe*, EPE). A União Europeia apresentou novas metas para a reconversão energética no espaço europeu, através do Plano de ação para a Energia, que viria a suportar a aprovação do Pacote Clima-Energia.

Deste modo, os Estados-membros decidiram ir além dos compromissos assumidos em Quioto e fixar a fasquia de redução de emissões de GEE em 20% até 2020, face aos níveis de 1990, a

produção de energia a partir de fontes renováveis, cujo índice foi igualmente indexado em 20%, em 2020 (10% para os biocombustíveis do transporte rodoviário) e o ganho em eficiência energética, igualmente indiciado para 20%, em 2020.

A Diretiva 2009/28/CE (RED I), ratificada conforme o Jornal Oficial da União Europeia (JOUE) de 26/06/2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, cujo prazo de transposição terminou em dezembro de 2012, que alterou e subsequentemente revogou as Diretivas 2001/77/CE e 2003/30/CE, veio dar corpo a estas intenções, aprofundando as linhas de ação traçadas na primeira diretiva *Green Electricity* (Diretiva 2001/77/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro), substituindo as metas meramente indicativas por metas imperativas.

Cada país da UE tinha obrigação de elaborar um plano de ação nacional para 2020 que definisse como seria alcançado o objetivo nacional em matéria de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia. Neste âmbito, ao abrigo da Diretiva 2009/28/CE, Portugal aprovou, em 30 de julho de 2010, o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER 2010), que foi objeto de comunicação à Comissão Europeia em 10 de agosto de 2010 e visava o cumprimento das metas europeias «20–20–20». Em 2013, este plano, aprovado num contexto político-económico diferente, sofreu uma revisão com vista a potenciar sinergias que permitissem maximizar a eficácia e eficiência no aproveitamento de recursos humanos e financeiros escassos, num contexto macroeconómico mais exigente e de redução do consumo de energia. Assim, surgiu um novo Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis para o período 2013-2020 (Estratégia para as Energias Renováveis – PNAER, 2020), com o intuito de rever o peso relativo objetivo de cada uma das FER no *mix* energético nacional e respetivas metas de incorporação a atingir em 2020, de acordo com o seu custo de produção (*levelized cost of energy*) e consequente potencial de funcionamento em regime de mercado. Esta revisão foi feita com respeito pelos compromissos assumidos por Portugal em matéria de energias renováveis, nos termos previstos na Diretiva 2009/28/CE, mas em articulação com os novos cenários de procura de energia no período de 2013 -2020 (Resolução do Conselho de Ministros, 2013).

No dia 21 de dezembro de 2018, foi publicada no JOUE, a Diretiva (UE) 2018/2001, do Parlamento Europeu e do Conselho de 11 de dezembro de 2018, que veio reformular a Diretiva nº 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. A Diretiva nº 2018/2001 (REDII) entrou em vigor a 1 de janeiro de 2021.

A reformulação da anterior Diretiva nº 2009/28/CE, aponta o caminho ambicioso que a UE pretende prosseguir, no âmbito da promoção das energias renováveis e da redução de emissão

de gases com efeito de estufa, até 2030, fixando uma meta vinculativa a nível da União Europeia, pelo menos, 32 % de energia renovável.

Neste sentido, caberá aos Estados-Membros definir o respetivo contributo a fim de alcançar aquela meta, através dos seus planos nacionais integrados em matéria de energia e clima, de acordo com as suas especificidades e com o seu *mix* energético e a respetiva capacidade de produção.

A referida Diretiva REDII surge num contexto mais abrangente, de um novo quadro da política europeia para a energia e o clima, na sequência do Acordo Climático de Paris de 2015, pelo qual a UE se comprometeu a avançar ainda mais e atingir uma redução de pelo menos 40% das emissões de gases com efeito de estufa até 2030. Para responder ao desafio centrado na transição energética global, a Comissão Europeia propôs em 2016 um conjunto de novas regras chamado de “Pacote Energia Limpa para todos os Europeus” focado em 5 dimensões da União da Energia (Comissão Europeia, 2016), nomeadamente:

- Descarbonização;
- Eficiência energética;
- Segurança energética;
- Mercado interno da energia;
- Investigação, inovação e competitividade.

Neste contexto, cada Estado-Membro terá de elaborar um Plano Nacional Integrado de Energia e Clima (PNEC), o qual incluirá as metas nacionais, os contributos, as estratégias e as medidas para cada uma das cinco dimensões da União da Energia, tendo Portugal submetido a versão preliminar do seu PNEC à Comissão Europeia no final de dezembro de 2018. Na verdade, trata-se de um instrumento estruturante da política energética e climática do país até 2030, que estabelece vários objetivos e metas nacionais a atingir naquele horizonte temporal, nomeadamente: - *Metas para a redução da emissão de GEE, quota de energias renováveis no consumo final bruto de energia, percentagem de incorporação de fontes de energias renováveis no setor dos transportes, entre outras* (PNEC 2030, 2020).

Para superar estes desafios, a Europa necessita de uma nova estratégia de crescimento que transforme a União numa economia moderna, eficiente no aproveitamento dos recursos e competitiva, em que já não existam emissões líquidas de gases com efeito de estufa em 2050 e o crescimento económico seja dissociado da exploração dos recursos e ninguém nem nenhuma região seja deixado para trás (Comissão Europeia, 2019).

Em dezembro de 2019, a Comissão Europeia apresentou o Pacto Ecológico Europeu (PEE), um roteiro para tornar a economia da UE sustentável. O PEE prevê um plano de ação para impulsionar a utilização eficiente dos recursos através da transição para uma economia limpa e circular, restaurar a biodiversidade e reduzir a poluição. O plano descreve os investimentos necessários e os instrumentos de financiamento disponíveis e explica como assegurar uma transição justa e inclusiva. A UE propôs uma “Lei Europeia do Clima” para transformar este compromisso político numa obrigação jurídica. Para atingir este objetivo é necessário tomar medidas em todos os setores da economia, que incluem:

- Investir em tecnologias não prejudiciais para o ambiente;
- Apoiar a inovação industrial;
- Implementar formas de transporte público e privado mais limpas, mais baratas e mais saudáveis;
- Descarbonizar o setor da energia;
- Assegurar o aumento da eficiência energética dos edifícios;
- Cooperar com parceiros internacionais no sentido de melhorar as normas ambientais globais.

A UE prestará igualmente apoio financeiro e assistência técnica para ajudar quem é mais afetado pela transição para a economia verde, através do “Mecanismo para uma Transição Justa” (PEE 2019).

A criação do Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE), definido pelo Protocolo de Quioto, tem sido a principal ferramenta de incentivo à redução de emissões na Europa. Contudo, a urgência em travar as alterações climáticas tem acelerado cada vez mais a implementação de mecanismos que promovam a descarbonização. Um conjunto de novas iniciativas para 2021 da Comissão Europeia, inseridas no programa político global PEE 2019, tais como o pacote “*FIT for 55*” (redução de emissões em 55% até 2030); o pacote para um meio-ambiente limpo; pacote para uma economia circular, visam alcançar uma economia neutra em termos de carbono e sustentável até 2050 (Programa de Trabalho da Comissão Europeia, 2021).

O pacote europeu “*FIT for 55*”, aponta a nova meta europeia de redução de 55% das emissões até 2030, face a 1990 e deverá trazer consigo alterações substanciais ao atual CELE. Esta renovação do quadro legal poderá gerar uma corrida ao mercado de carbono, influenciando a subida dos preços, que está dependente do aumento da procura por gás natural no mercado europeu, agravando os preços no mercado de eletricidade, em especial nos meses mais dependentes do gás natural. Este cenário faz com que seja urgente eliminar as barreiras ainda existentes à integração de mais renováveis no sistema energético, no sentido de colmatar a

subida inevitável do preço de CO₂, aumentado assim a competitividade das empresas e indo ao encontro da necessidade de travar as alterações climáticas (Programa de Trabalho da Comissão Europeia, 2021).

1.3 Estratégias de desenvolvimento para as FER em Portugal

Relativamente ao *mix* elétrico nacional de produção de FER, tem-se observado nos últimos anos um aumento significativo da importância destas fontes de energia (Figura 1.1). Também é possível observar na Figura 1.1 as variações interanuais da produção das diferentes formas de energia renováveis, resultantes das diferentes condições climáticas, em particular variações na pluviosidade.

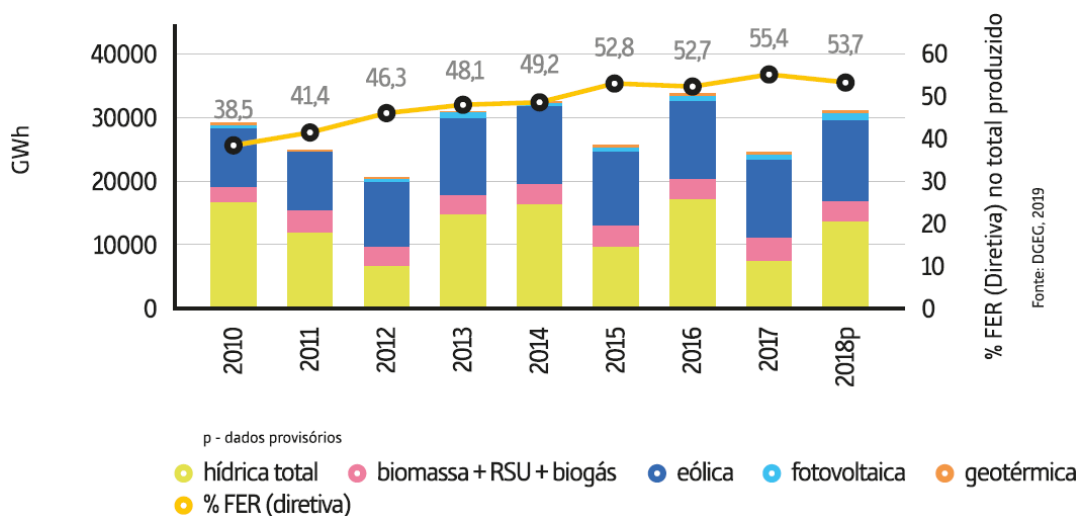


Figura 1.1 – Produção anual de energia elétrica com base em FER, em Portugal (adaptado de REA, 2019)

Estas variações da capacidade de produção tornam o balanço entre oferta e procura difícil, levando a uma perda de eficiência dos sistemas de produção de eletricidade renovável. A necessidade de aumentar a sustentabilidade da produção de energia e cumprir os objetivos definidos pelos vários planos/estratégias implica o desenvolvimento e a implementação cada vez maior de sistemas de produção de energia renovável. As formas mais adequadas para o fazer dependem fortemente das condições em cada local. Vários vetores de ação devem ser considerados aqui, incluindo não somente o aumento da produção, mas também o uso eficiente da energia produzida e o armazenamento da energia gerada em excesso, entre outros aspetos (REA, 2019).

O desenvolvimento de novas tecnologias e o aperfeiçoamento de tecnologias existentes de baixo carbono exige um esforço significativo ao nível da investigação e da inovação (I&I) que será alcançado através da adoção de uma agenda ambiciosa e alargada que cubra todos os estádios do ciclo de desenvolvimento tecnológico até à sua comercialização. Para tal, muito contribuirão

os quadros de apoio nacionais que serão orientados para a investigação e o desenvolvimento tecnológico de acordo com as prioridades do país, como seja o hidrogénio e o seu armazenamento, os combustíveis renováveis e a bioenergia, a integração energética, a conversão e o armazenamento de energia, processos de baixo carbono, economia circular, entre outros relevantes (RNC2050, 2019).

Por forma a completar esta estratégia de descarbonização, há ainda que incidir sobre o setor dos resíduos e águas residuais, que embora com pouca expressão no cômputo geral das emissões, é um setor onde, no horizonte 2030, se prevê vir a existir mudanças substanciais com vista ao cumprimento das metas da Diretiva Aterros que prevê a deposição em aterro de apenas 10% dos resíduos urbanos produzidos até 2035. Haverá assim uma mudança de paradigma também na necessidade de maior reutilização e reciclagem de resíduos, apostando numa economia mais circular e com menor desperdício. Neste sentido, a fim de dinamizar o mercado de materiais recicláveis, será importante potenciar a classificação enquanto subproduto e pôr fim ao estatuto de resíduo e incluir a articulação com laboratórios colaborativos para a economia circular (PNEC 2030, 2020).

No PNEC 2030, para promover a transição para uma economia circular, estão previstas medidas de ação, enumerando-se de seguida algumas delas:

- Promover o estabelecimento de novas áreas industriais desenvolvidas numa ótica de simbiose industrial, com planos de racionalização de materiais e energia e a reabilitação de áreas industriais existentes;
- Promover agendas regionais baseadas na análise do metabolismo regional e identificação de oportunidades para fecho de ciclos;
- Melhorar ao nível do tratamento da fase sólida das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) visando a otimização do processo, do ponto de vista ambiental, económico e técnico e a valorização das lamas;
- Desenvolver projetos de inovação na área da conversão de ETAR em Fábricas de valorização de recursos com zero emissões de CO₂;
- Estabelecer requisitos mínimos para a reutilização de águas residuais;
- Promover a utilização do composto resultante da valorização dos biorresíduos;
- Promover a utilização de biogás para produção de energia;
- Promover a cogeração renovável de alta eficiência.

A cogeração de alta eficiência, dado o seu potencial de economia significativo de energia primária e a sua utilização preferencial por indústrias consumidoras intensivas em energia, deverá continuar a ser promovida. Para o efeito, devem ser aditados sistemas de cogeração de

alta eficiência e que tirem partido dos recursos renováveis, o que permite melhorar o custo de produção, tornando a indústria mais competitiva. Assim, tais soluções, além de permitirem reduzir as emissões líquidas de carbono, contribuem também desse modo para alcançar as metas de energia e clima, uma economia cada vez mais circular e um desenvolvimento cada vez mais sustentável (PNEC 2030, 2020).

1.4 Objetivos do trabalho

De acordo com as secções anteriores, é imperativo melhorar ou mesmo desenvolver novos sistemas de geração de energia renovável, de modo a responder aos desafios colocados pela sustentabilidade. Este processo deverá basear-se numa perspectiva de ciclo de vida, tomando em conta todas as fases do ciclo de vida da energia, em particular a construção/implementação, produção de energia, distribuição, utilização e, eventualmente, tratamento de resíduos.

No presente trabalho pretende-se fazer uma revisão bibliográfica relativa à produção de eletricidade a partir do aproveitamento do biogás, produzido pelo processo de DA, nas várias tecnologias de conversão energética existentes, com especial ênfase para a célula de combustível de carbonato fundido em centrais de produção combinadas de calor e eletricidade centralizadas (CHP) e também sobre a característica única da célula de combustível de carbonato fundido na captura e sequestro de dióxido de carbono.

Os resultados vão contribuir para identificar qual o método de produção de eletricidade mais adequado do ponto de vista ambiental e a sua contribuição para o desenvolvimento sustentável. A perspectiva de ciclo de vida permite também identificar quais são os aspetos a melhorar, e onde deverão incidir os esforços de investigação e desenvolvimento.

1.5 Estrutura da tese

Este trabalho encontra-se estruturado em cinco capítulos. No primeiro capítulo faz-se a introdução do tema, onde se indica a motivação para este trabalho e também o objetivo do mesmo. O contexto e estado da arte da DA e da valorização do biogás são descritos no segundo capítulo. No terceiro capítulo enuncia-se a fundamentação teórica dos sistemas e tecnologias envolvidas no tema. No quarto capítulo aborda-se o desempenho da célula de combustível de carbonato fundido e a sua relação com o biogás. Finalmente, no quinto capítulo, são enunciadas as conclusões relativas a este trabalho.

2 Contexto e Estado da Arte

A exploração de sistemas alternativos, ambientalmente benignos e eficientes em termos de energia, tornou-se o foco das políticas governamentais e pesquisa industrial e académica. O biogás é uma fonte de energia renovável que pode ser produzida a partir da DA da fração orgânica (resíduos alimentares) de resíduos sólidos urbanos (RSU), lamas provenientes das ETAR, resíduos agrícolas e florestais e culturas energéticas (Figura 2.1). O biogás consiste em cerca de 50 a 60% v/v de metano (CH_4), 40 a 50% v/v de dióxido de carbono (CO_2) e alguns constituintes menores, como o sulfureto de hidrogénio (H_2S) e vapor de água. O uso do biogás na produção de energia pode substituir os combustíveis fósseis e reduzir as emissões de GEE, mitigando assim o aquecimento global e diminuindo a dependência externa de energia (Abdeshahian *et al.*, 2016).

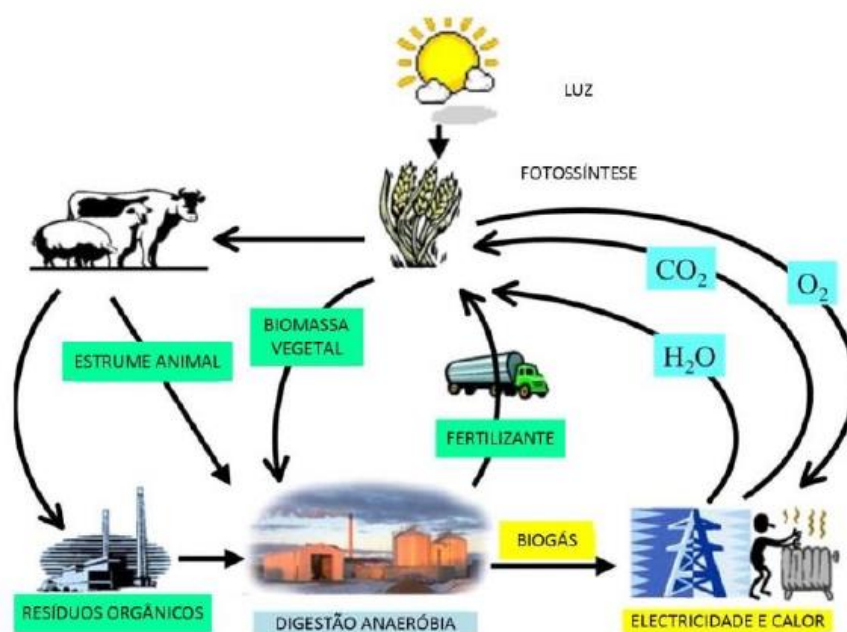


Figura 2.1 – Representação esquemática do ciclo sustentável do biogás.
(adaptado de Seadi *et al.*, 2008)

Nos processos de sedimentação primária e secundária que ocorrem nas ETARs, é obtido um subproduto denominado lamas de ETAR, que representa uma fração significativa de energia não recuperada do processo de tratamento (Zhang *et al.*, 2012). A quantidade e composição das lamas obtidas varia bastante conforme o tipo de tratamento aplicado e a origem do efluente processado. Todavia, as lamas são constituídas basicamente de materiais orgânicos (sólidos voláteis) e minerais (sólidos fixos), além da água. Estas lamas são também ricas em matéria orgânica com uma composição comparável aos tecidos vegetais e são consideradas biomassa (Romdhana *et al.*, 2009; Grosser *et al.*, 2017).

Em muitos locais do mundo, os resíduos alimentares são principalmente eliminados em aterros sanitários ou por incineração (Leung e Wang, 2016). A quantidade de alimentos desperdiçados e que se convertem em resíduos cresceu enormemente nos últimos anos, devido ao rápido crescimento da economia e da população mundial. Estima-se que aproximadamente 33,3% dos alimentos produzidos globalmente para consumo humano são perdidos ou desperdiçados na cadeia de abastecimento alimentar. Este desperdício de alimentos leva a uma utilização desnecessária de recursos (solo, água e fertilizantes) e aumenta a degradação ambiental. A quantidade total de resíduos alimentares produzida por uma única pessoa é de 160 a 295 kg/ano, em todo o mundo. Um relatório recente observou que a produção anual de resíduos alimentares, atingiu os valores de 361, 278, 157, 154, 74,7, 51 e 44 kg/pessoa na Austrália, América, Japão, Alemanha, Reino Unido, Índia e China, respetivamente (Pramanik *et al.*, 2019).

A digestão anaeróbia poderá ser uma boa solução para se promover a valorização energética e material das lamas de ETAR e do desperdício de resíduos alimentares, não só para se reduzir a poluição ambiental, mas também para se produzir produtos de valor acrescentado, nomeadamente, biogás e fertilizantes agrícolas (Leung e Wang, 2016).

A 30 de maio de 2018 foi aprovada a Diretiva (UE) 2018/851 do Parlamento Europeu e do Conselho que altera a Diretiva 2008/98/CE relativa aos resíduos, e que foi transposta para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro, que aprovou o regime geral de gestão de resíduos (RGGR), o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro e alterou o regime da gestão de fluxos específicos de resíduos. Esta revisão introduziu, por exemplo, a obrigatoriedade de se implementar redes de recolha seletiva de biorresíduos ou proceder à separação e reciclagem na origem dos biorresíduos. Introduz também uma meta de redução da deposição em aterro, e os estados-membros devem procurar garantir que, a partir de 2030, os aterros não possam aceitar quaisquer resíduos apropriados para reciclagem ou outro tipo de valorização, nomeadamente resíduos urbanos.

Os biorresíduos fazem parte do nosso dia-a-dia e estão presentes sempre que preparamos os alimentos para fazer uma refeição e quando deitamos fora os restos de comida. Estudos recentes demonstram que a gestão destes resíduos, recolhidos separadamente e tratados por digestão anaeróbia, quando comparado com incineração ou o aterro, tem melhor desempenho ambiental e, apesar do custo/tonelada não ser o mais baixo, é a solução com maiores poupanças anuais (Slorach *et al.*, 2019).

O salto quantitativo e qualitativo exigido pela recolha seletiva de biorresíduos, valorização e uso dos produtos gerados é um desafio substancial, mas com vários impactes positivos, diretos e indiretos:

- Redução de quantidades de resíduos depositados em aterro por via indireta;
- Aumento do tempo de vida dos aterros;
- Melhoria da qualidade dos materiais triados nas linhas mecânicas;
- Produtos com alto valor acrescentado (composto, corretor orgânico, gás);
- Empregos verdes;
- Envolvimento da comunidade (compostagem doméstica e comunitária, agricultura familiar);
- Redução da importação de matérias-primas para a agricultura;
- Melhoria da qualidade do solo (retenção de água, nutrientes, carbono).

A resposta a este desafio consolidou-se nesta estratégia em 6 orientações diretas e 4 impulsores transversais. As primeiras visam medidas orientadas para a recolha dos biorresíduos, enquanto os segundos visam o seu suporte, através de medidas de natureza mais transversal e apoiadas noutros setores e noutras estratégias setoriais (em curso ou em preparação) (Estratégia dos Biorresíduos, 2020).

Esta estratégia para os biorresíduos tem como objetivos:

- Garantir uma transição para a recolha seletiva de biorresíduos e a utilização da capacidade instalada de compostagem e de digestão anaeróbia, substituindo-se progressivamente as origens de recolha indiferenciada;
- Promover a utilização do composto resultante da valorização dos biorresíduos;
- Promover a instalação de equipamentos que permitam a recuperação do biogás proveniente das instalações de digestão anaeróbia.

Segundo a Secretária de Estado do Ambiente, do XXII Governo de Portugal, *“a recolha dedicada de biorresíduos e a sua valorização é dos mais importantes e disruptivos passos em matéria de gestão de resíduos desde o encerramento das lixeiras, no final do século passado”* (Estratégia dos Biorresíduos, 2020).

Embora muitos países possuam indústrias de biogás, estas variam tanto em escala de capacidade de energia quanto em caminhos para a utilização do biogás. O apoio político e os sistemas financeiros, como subsídios ao investimento, tarifas bonificadas e isenções fiscais, diferem entre países, afetando o caminho da utilização do biogás. Também a produção anual de energia a partir do biogás varia entre países, por exemplo, de 42 TWh na Alemanha a 0,6 TWh na Finlândia e no Brasil. Na maioria desses países, o biogás é utilizado principalmente para a cogeração de calor e eletricidade (Hakawati *et al.*, 2017).

Vários países europeus integraram com sucesso o biogás nos seus setores de energia em diferentes rotas de utilização. Na Alemanha, a produção anual de energia a partir do biogás é de cerca de 42 TWh, (a maior produção da UE) , no Reino Unido 9 TWh e em França 2,8 TWh. Em cada um destes países, o biogás é usado principalmente para produção de eletricidade. A Suécia produz cerca de 1,7 TWh a partir de biogás, sendo 44% da produção de biogás melhorada para biometano e usada como combustível para veículos. Na Itália, o biogás é usado principalmente para produção de eletricidade, enquanto outras vias, como a injeção na rede e em CHP, estão ainda em estudo (Hakawati *et al.*, 2017).

No entanto, embora existam várias opções para a utilização de biogás, há poucas orientações na literatura sobre a seleção do caminho ideal. Vários trabalhos focam especificamente a utilização de biogás como combustível para veículos (Patrizio *et al.*, 2015; Olsson *et al.*, 2015), enquanto outros avaliam certos aspetos de possíveis métodos de utilização de biogás. Pöschl *et al.* (2010) consideraram a eficiência energética da cogeração, da reforma do biogás, das turbinas a gás e das células de combustível no sistema de biogás, mas o foco estava principalmente no impacto da matéria-prima e da escala no balanço energético geral. Wu *et al.* (2016) apresentaram uma avaliação abrangente do ponto de vista energético, económico e ambiental, visando três vias: CHP, *upgrading* e célula de combustível, apenas para a produção de eletricidade.

Com base nas informações da literatura, podem ser identificadas três questões principais:

- Dos inúmeros caminhos interligados possíveis, não existe uma estrutura completa de biogás que sirva as três formas úteis finais de energia (eletricidade, calor e energia mecânica para transporte);
- Os critérios (económicos, técnicos, eficiência energética, social ou ambiental entre outros), para a avaliação das vias a seguir, variam entre os diversos estudos, sendo impossível a comparação direta entre os diferentes estudos;
- Geralmente, as condições do limite do sistema não são claramente definidas e envolvem diferentes localizações, bem como diferentes matérias-primas.

Assim, para escolher a alternativa mais adequada e permitir a comparação direta entre os caminhos possíveis, é necessário desenvolver uma estrutura consistente de condições limite predefinidas, focadas em critérios específicos (Hakawati *et al.*, 2017).

A Análise de Ciclo de Vida (ACV) é um método alternativo, considerada uma das ferramentas mais adequadas para permitir uma avaliação uniforme de um sistema baseado num biocombustível (Czyrnek-Delêtre *et al.*, 2017). Uma ACV deve incluir uma unidade funcional definida, limites consistentes do sistema e uma metodologia definida (Czyrnek-Delêtre *et al.*, 2017). As ferramentas de tomada de decisão devem ser fundamentadas por dados científicos

sólidos. Embora os fatores técnicos, políticos, sociais e económicos sejam aspetos importantes na tomada de decisão, Trianni *et al.* (2015), relataram que a eficiência energética é considerada um meio primordial para aumentar a competitividade no setor industrial, em particular para as pequenas e médias empresas.

3 Fundamentação Teórica

3.1 Digestão Anaeróbia

O processo anaeróbio é um fenómeno que acontece frequentemente na natureza, como por exemplo, nos sedimentos aquáticos (zonas húmidas, pântanos, estuários dos rios, oceanos) ou nos sistemas gastrointestinais dos ruminantes (Seadi *et al.*, 2008).

A digestão anaeróbia é um processo biológico complexo que consiste na degradação da matéria orgânica, por consórcios de microrganismos, sob condições anaeróbias, com base em interações sintróficas, com mútuos benefícios para todos os microrganismos envolvidos. O produto final da DA resulta em biogás, principalmente CH₄ e CO₂, e num resíduo orgânico denominado digerido, resultante da produção de biogás (Zhang *et al.*, 2015). Este digerido possui uma fração sólida (lamas digeridas) e uma fração líquida (efluente digerido) que pode ser utilizado como biofertilizante (Vasco-Correa *et al.*, 2018).

A DA tem várias vantagens relativamente a outros processos de tratamento de resíduos e/ou bioenergia. Pode ser aplicada em matérias-primas com elevado teor de água, pois é realizado em ambiente aquoso. Em comparação com a matéria orgânica deixada sem tratamento, a DA reduz odores e emissões de GEE, especialmente CH₄ e óxido nitroso (N₂O), que, respetivamente, têm 25 e 298 vezes mais potencial para o aquecimento global do que o CO₂ (Vasco-Correa *et al.*, 2018). No que diz respeito às lamas de ETAR, a DA poderá ter um papel importante, uma vez que irá contribuir para reduzir a quantidade de sólidos finais, eliminando a maioria dos microrganismos patogénicos presentes e otimizar custos operacionais da ETAR (Appels *et al.*, 2008).

3.1.1 Matérias-primas

A matéria-prima da DA é a biomassa. Esta corresponde a uma vasta variedade de materiais orgânicos disponíveis e com base renovável, que possuem gorduras, proteínas, amido e açúcares.

Entre as matérias-primas incluem-se, fração orgânica dos resíduos sólidos municipais (FORSU), lamas de esgoto, resíduos industriais biodegradáveis, resíduos de culturas agrícolas, resíduos de produção animal e culturas energéticas terrestres e marinhas (Zhang *et al.*, 2015).

São utilizados tanques (digestores) herméticos para realizar a digestão anaeróbia. Todo o material orgânico pode ser digerido, com exceção dos materiais lenhosos estáveis, uma vez que os microrganismos anaeróbicos são incapazes de degradar a lenhina (Appels *et al.*, 2008). Desta maneira consegue-se valorizar energeticamente os subprodutos orgânicos. A natureza da matéria-prima é determinante no rendimento do metano contido no biogás como podemos

observar na Figura 3.1. As matérias-primas que apresentam maior rendimento são as lamas de flotação das ETAR e os óleos de cozinha usados, as que apresentam menor rendimento são o estrume de vaca e o bagaço de uva.

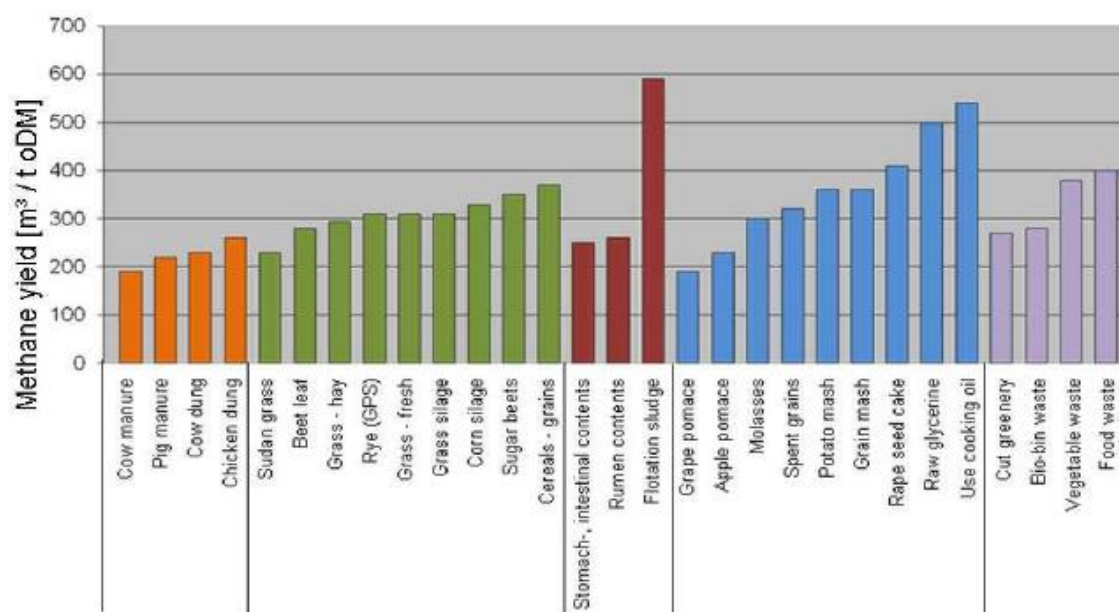


Figura 3.1 – *Benchmarks* para rendimentos específicos de metano (adaptado de Seadi *et al.*, 2008).

3.1.2 Fases da digestão anaeróbia

O processo da DA compreende quatro fases principais: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Seadi *et al.*, 2008).

- **Hidrólise**

Esta é a primeira fase do processo da DA. Como as bactérias anaeróbias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase consiste em degradar os materiais particulados complexos em materiais dissolvidos mais simples, os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas (Kothari *et al.*, 2014).

A hidrólise é desencadeada pelas exo-enzimas excretadas pelas bactérias hidrolíticas, que decompõem os polímeros orgânicos com elevado peso molecular, tais como proteínas, polissacarídeos, lípidos e ácidos nucleicos, em compostos orgânicos de menor peso molecular e mais solúveis, como aminoácidos, ácidos gordos, glicerina, purinas e açúcares (Seadi *et al.*, 2008). A hidrólise é uma etapa relativamente lenta e torna-se limitante do processo da DA quando se usa resíduos sólidos como substrato (resíduos agrícolas e municipais), contendo matéria orgânica constituída por celulose, hemicelulose e lenhina, que afetam a velocidade de hidrólise (Jain *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015).

- **Acidogénese**

Nesta fase, os compostos dissolvidos produzidos durante a hidrólise, são transportados para o interior da célula e metabolizados pelas bactérias fermentativas acidogénicas, tornando o meio mais ácido, sendo depois excretados sob a forma de compostos orgânicos simples, tais como ácidos gordos voláteis (VFA) (principalmente ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico), ácido láctico, álcoois, amónia, dióxido de carbono, hidrogénio e gás sulfídrico (Zhang *et al.*, 2015). A acidogénese é uma fase relativamente rápida e não limita a DA, exceto no caso em que há acumulação de ácidos gordos voláteis e o decréscimo do pH é significativo (Leung e Wang, 2016).

- **Acetogénese**

Os microrganismos acetogénicos convertem os produtos das fases anteriores em ácido acético, hidrogénio e dióxido de carbono. Os VFA e os álcoois são oxidados em acetato, hidrogénio molecular e dióxido de carbono. Os VFA que possuam cadeias de carbono maiores que duas unidades e álcoois, com cadeias de carbono maiores que uma unidade, são oxidados em acetato e hidrogénio (Seadi *et al.*, 2008). Esta conversão é controlada em grande parte pela pressão parcial de H₂ na mistura (Appels *et al.*, 2008). A produção de H₂ pode ser considerada um “produto residual” da acetogénese e inibe o metabolismo das bactérias sintróficas (Seadi *et al.*, 2008).

Esta fase pode ficar bloqueada por um excesso de H₂ no meio, devido ao bloqueio da fase seguinte. As bactérias sintróficas são estritamente produtoras de H₂ e não podem sobreviver em elevadas pressões parciais de H₂, portanto, existe uma relação simbiótica entre as bactérias acetogénicas que produzem hidrogénio e as metanogénicas que o consomem (Jain *et al.*, 2015).

- **Metanogénese**

A metanogénese é a etapa final do processo de digestão anaeróbia, onde se dá a produção de metano, através de *Archaea* metanogénicas estritamente anaeróbias (Abbasi *et al.*, 2012). O primeiro grupo (bactérias acetotróficas) divide acetato em CH₄ e CO₂ e o segundo grupo (bactérias hidrogenotróficas) utiliza H₂ como doador de eletrões e CO₂ como aceitador, para produzir metano. Cerca de 70% do metano produzido provém do acetato ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$), sendo o restante obtido através da conversão do H₂ com o CO₂ ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) (Appels *et al.*, 2008; Leung e Wang, 2016).

Não sendo tão comum como os dois grupos de bactérias acima mencionadas, caso exista um grupo de metilo na matéria-prima alimentada ao digestor, também as bactérias metilotróficas poderão converter o metanol em CH₄ e H₂O (Leung e Wang, 2016). Esta etapa é essencial para manter baixa a concentração de H₂ e, frequentemente, a metanogénese é a fase limitante da taxa

global de digestão anaeróbia. Isto deve-se à maior sensibilidade das *Archaea* metanogénicas às condições e variações do meio, especialmente a alterações do pH (Jain *et al.*, 2015).

As quatro fases do processo de biodegradação anaeróbia da matéria orgânica e os microrganismos característicos envolvidos em cada uma delas, estão esquematicamente exibidas na Figura 3.2.

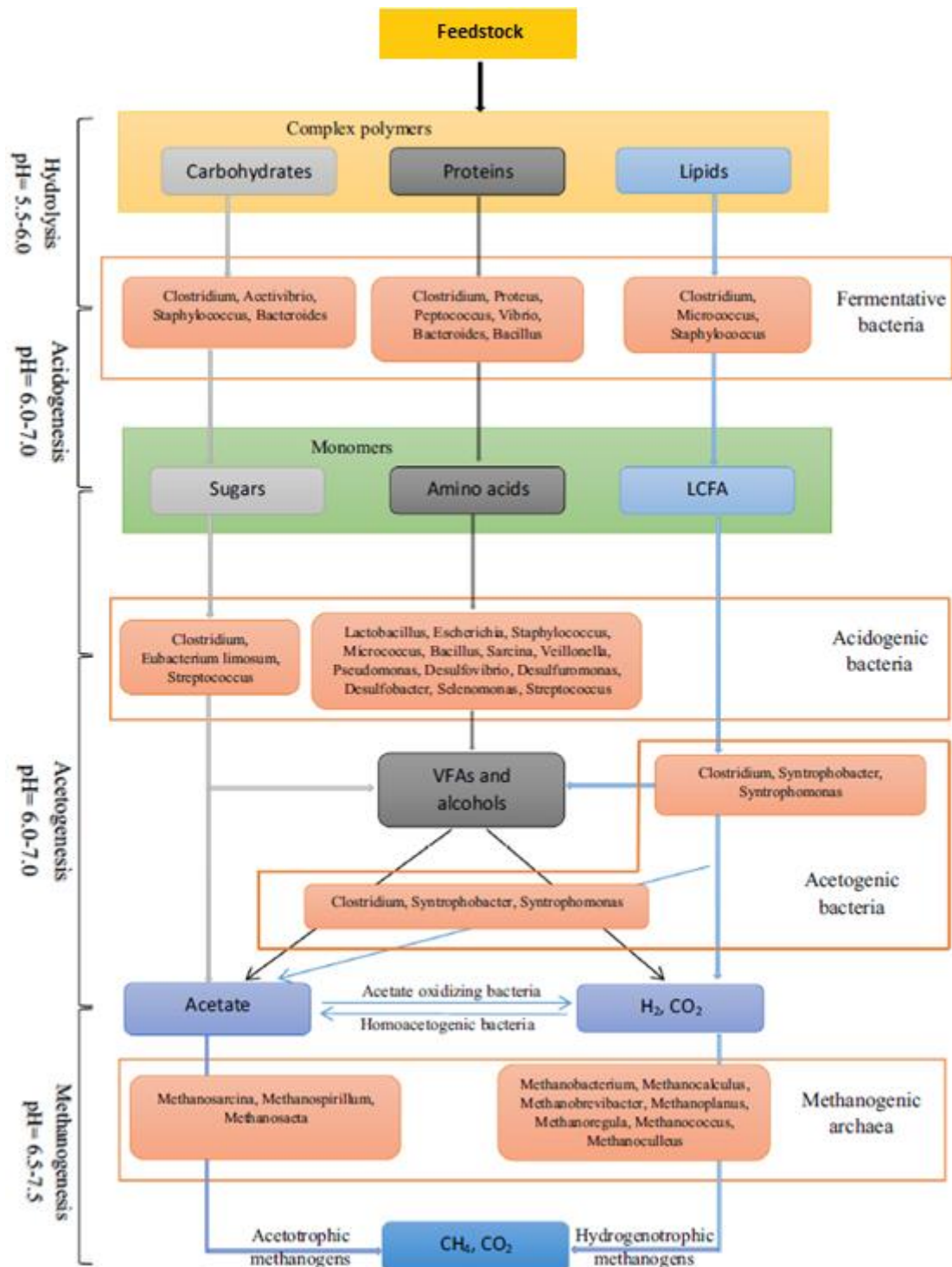


Figura 3.2 – Quatro fases biológicas e os respectivos grupos bacterianos envolvidos em cada fase do processo da DA (adaptado de Pramanik *et al.*, 2019).

3.1.3 Fatores que influenciam o processo da DA

Existem vários fatores que afetam a DA. Para que a atividade metabólica das bactérias anaeróbias seja adequada, é necessário controlar eficientemente as condições de operação do processo. De seguida faz-se uma descrição de alguns dos parâmetros de controlo e operacionais mais importantes que interferem no processo.

- **Parâmetros de controlo**

Os principais parâmetros de controlo da DA são o pH, a alcalinidade, a temperatura, os nutrientes e os compostos inibitórios e tóxicos:

pH e alcalinidade - Um valor estável de pH num digestor anaeróbio é muito importante, pois variações bruscas ou alterações do pH no meio podem afetar fortemente os microrganismos envolvidos no processo, em especial as *Archaea* metanogénicas que são mais sensíveis. Normalmente considera-se que os microrganismos metanogénicos têm uma gama de pH ótimo compreendida entre 6,5 e 7,5. Já as bactérias fermentativas (acidogénicas) têm uma gama favorável de pH entre 4,0 e 8,5 (Appels *et al.*, 2008). Estas últimas são significativamente menos sensíveis às variações dos valores de pH, pelo que a acidogénese pode continuar mesmo quando a metanogénese fica inibida, o que leva a uma redução progressiva do pH, devido à maior concentração de VFA, conduzindo à falha total do processo, por acidificação do digestor (Zhang *et al.*, 2014).

Um parâmetro que é muito utilizado como indicador da estabilidade do processo é a alcalinidade, expressa em mg CaCO₃/L. A redução do pH é normalmente contrariada pela atividade das *Archaea* metanogénicas, que também produzem alcalinidade na forma de amónia e bicarbonato. O pH do sistema é controlado pelo equilíbrio entre a concentração de CO₂ na fase gasosa e pela alcalinidade do HCO₃ na fase líquida, (Appels *et al.*, 2008). O valor do pH vai depender da concentração de componentes alcalinos e VFA, presentes na solução (Seadi *et al.* 2008).

Temperatura - A temperatura é provavelmente um dos fatores mais importantes no desempenho do processo da DA. É importante manter uma temperatura constante durante o processo de digestão anaeróbia, pois as mudanças ou oscilações de temperatura afetarão negativamente a produção de biogás (Seadi *et al.* 2008). A temperatura tem um efeito importante nas propriedades físico-químicas dos componentes presentes no substrato. Também influencia a taxa de crescimento e o metabolismo dos microrganismos e, assim, toda a dinâmica populacional do digestor anaeróbio, sendo as *Archaea* metanogénicas acetotróficas, um dos grupos mais sensíveis ao aumento da temperatura (Appels *et al.*, 2008). Mediante a

temperatura do processo de digestão, verifica-se que cada tipo de bactéria tem um intervalo de temperatura ótima para o seu desenvolvimento e é classificada de acordo com essa gama de temperatura (Seadi *et al.* 2008). Estão definidas três gamas diferentes de temperatura no funcionamento dos digestores anaeróbios, denominados por gama psicrofílica, mesófila e termófila, existindo uma relação direta entre a temperatura do processo e o Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Gamas de temperatura ótima e TRH típicos (adaptado de Seadi *et al.*, 2008)

Gama de temperaturas	Intervalo	TRH
Psicrofílica	< 20 °C	70 a 80 dias
Mesófila	30 a 42 °C	30 a 40 dias
Termófila	43 a 55 °C	15 a 20 dias

Normalmente, as duas gamas de temperaturas mais utilizadas são a mesófila e a termófila, sendo os valores ótimos mais comuns de 35 e 55 °C, respetivamente (Jain *et al.*, 2015). Como se pode observar na Figura 3.3, na gama termófila obtém-se um maior volume acumulado de biogás e CH₄, em menos tempo, devido à maior taxa de digestão anaeróbia naquela gama de temperatura.

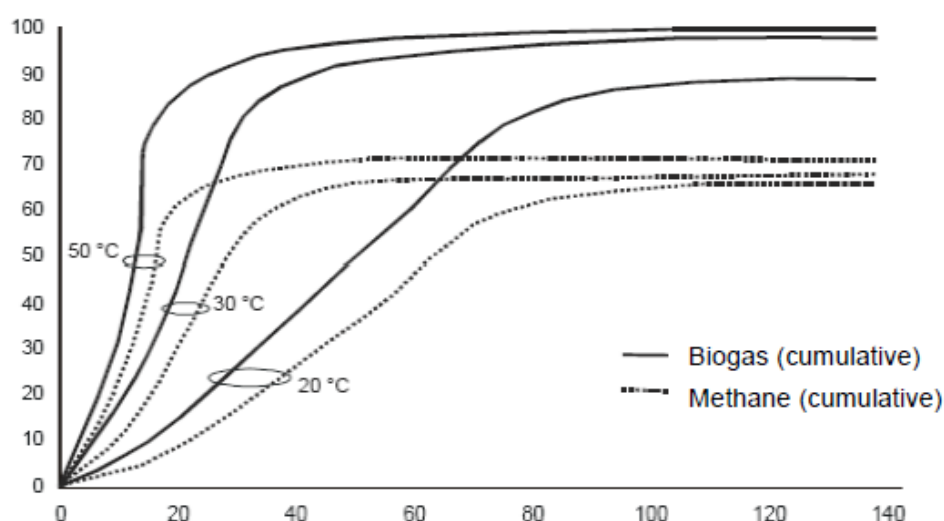


Figura 3.3 – Produção de biogás e de metano relativa, em função da temperatura. (adaptado de Seadi *et al.*, 2008)

Embora o processo termófilo seja mais eficiente, com maior produção de biogás, é mais difícil de controlar pois as bactérias termofílicas são mais sensíveis a variações no meio – temperatura, pH, nutrientes, presença de tóxicos, como a amónia, que inibem a atividade das *Archaea* metanogénicas (Zhang *et al.*, 2015). Para além disso, o processo termófilo necessita de uma maior quantidade de energia, o que leva a um balanço energético menos favorável relativamente à gama mesófila (Abbasi *et al.*, 2012). Desta forma, é comum as estações de tratamento e valorização orgânica, utilizarem processos de DA na gama mesófila devido a proporcionarem rendimentos elevados de biogás e boa estabilidade no processo. Contudo, vão sendo cada vez mais frequentes instalações que funcionam no regime termófilo, uma vez que o processo de digestão é mais rápido e apresenta menores TRH, requerendo digestores com um menor volume.

Nutrientes – Para melhorar a estabilidade do processo e aumentar a quantidade e qualidade do biogás, os microrganismos necessitam para o seu crescimento de macronutrientes, tais como, Carbono, Azoto, Fósforo, Hidrogénio e Enxofre, que são constituintes da biomassa (Jain *et al.*, 2015). Adicionalmente, são também necessários micronutrientes como Fe, Co, Ni, Se, W e Mg, em concentrações mínimas, para estimular as reações enzimáticas e químicas. Contudo, será sempre necessário ter em conta a viabilidade económica deste processo (Mao *et al.*, 2015). Importa salientar que, para além de se assegurar a presença destes nutrientes, se deve garantir que os mesmos se encontram numa forma disponível para as bactérias. Segundo Jain *et al.* (2015), o balanço entre o carbono e o azoto presente no substrato é um fator crucial na produção de biogás. Do ponto de vista biológico, todos os organismos vivos precisam de azoto para formar as suas proteínas celulares. Na maior parte da literatura é recomendada uma razão C/N entre 20/1 e 30/1, com uma proporção ótima de 25/1 para o crescimento bacteriano anaeróbio. Razões C/N inadequadas podem resultar numa libertação de azoto amoniacal e/ou acumulação de VFA no digestor, que em elevadas concentrações tornar-se-iam potenciais inibidores da DA, causando uma possível falha em todo o processo (Jain *et al.*, 2015). A razão ótima C/N/P/S para a DA é referida, em geral, como sendo 600:15:5:1, e a razão C/N/P ótima para a produção de CH₄ é indicada como sendo de 200:5:1 (Mao *et al.*, 2015).

Inibidores/Toxicidade – A literatura relativa à digestão anaeróbia mostra uma variação considerável nos níveis de inibição/toxicidade relatados para a maioria das substâncias. A principal razão para essas variações é a complexidade do processo da digestão anaeróbia, onde mecanismos como o antagonismo, sinergismo e aclimação, podem afetar significativamente o fenómeno da inibição (Chen *et al.*, 2008). Os compostos inibidores podem entrar através do substrato ou formarem-se durante o processo da DA (Appels *et al.*, 2008). Existem muitos compostos orgânicos e inorgânicos que podem causar toxicidade nos

microrganismos presentes na DA e a sua consequente inibição. Detergentes, antibióticos, solventes orgânicos, também inibem as bactérias provocando a sua morte celular. Pequenas quantidades de alguns minerais, tais como Na, K, Ca e Mg, bem como concentrações reduzidas de Cu, Ni, Cr e Zn, são essenciais para estimularem o crescimento bacteriano, mas em concentrações elevadas poderão ter efeitos inibidores e tóxicos (Abbasi *et al.*, 2012). Nos casos de elevada toxicidade, a solução passa pela cessação da alimentação e lavagem do conteúdo do digestor, dando início a outro processo com um novo substrato, ou pela diluição do conteúdo a fim de conseguir que a concentração das substâncias inibidoras fique abaixo do nível tóxico (Abbasi *et al.*, 2012).

- **Parâmetros operacionais**

Taxa de carga orgânica (Organic Loading Rate, OLR) – A construção e operação de uma central de biogás exige variadas considerações técnicas e económicas. As escolhas do *design* do sistema (tipo e tamanho do digestor) ou do tempo de retenção que irá ser aplicado, serão sempre baseadas num compromisso entre obter-se o maior rendimento possível de biogás e um rendimento económico sustentável. Neste sentido, a carga orgânica é um parâmetro operacional importante, especialmente quando a digestão é realizada em modo contínuo (Seadi *et al.*, 2008; Abbasi *et al.*, 2012). A OLR de um digestor pode definir-se como a quantidade de sólidos voláteis (SV) afluentes a esse digestor, por unidade de volume e por unidade de tempo, podendo ser expressa em kg SV/(m³.dia). Cargas orgânicas elevadas proporcionam um aumento no rendimento do biogás, mas também aumentam o risco de acidificação do digestor, uma vez que as bactérias hidrolíticas e acidogénicas passam a ter uma maior atividade, o que resulta numa maior produção de VFA, provocando um desequilíbrio no processo da DA, inibindo dessa forma a fase metanogénica (Mao *et al.*, 2015).

Tempo de retenção hidráulico – Um tempo de retenção é o tempo necessário para completar a degradação da matéria orgânica. Está associado à velocidade de crescimento dos microrganismos e depende da temperatura, da OLR e da composição do substrato (Mao *et al.*, 2015). Neste âmbito, existem dois tipos importantes de tempos de retenção envolvidos no processo da DA: tempo de retenção de sólidos (TRS), definido como o tempo médio que as bactérias permanecem no digestor anaeróbio e o TRH que corresponde ao tempo médio em que o substrato orgânico se mantém dentro do digestor, desde que entra até ao momento em que sai (Abbasi *et al.*, 2012; Mao *et al.*, 2015). O TRH está relacionado com o volume do digestor e com o volume de substrato alimentado ao digestor por unidade de tempo e pode ser calculado através da equação 3.1 (Mao *et al.*, 2015):

$$\text{TRH} = \frac{V}{Q} \quad (3.1)$$

Onde,

TRH – Tempo de retenção hidráulico (d);

V – Volume do digestor (m³);

Q – Caudal do afluyente ao digestor (m³/d).

O TRH deve ser suficientemente longo para garantir que a quantidade de microrganismos removidos com o efluente (digerido) não seja superior à quantidade de microrganismos reproduzidos. Um TRH reduzido leva a uma diminuição da produção de biogás e a um aumento do fluxo do substrato, que acaba por sair do digestor não totalmente digerido. Assim, será importante adaptar o TRH à taxa de decomposição específica dos substratos utilizados na DA (Seadi *et al.*, 2008). Porém, à medida que o TRH aumenta, a velocidade das reações de degradação dos substratos orgânicos vai diminuindo, bem como a taxa de produção de biogás (Figura 3.4).

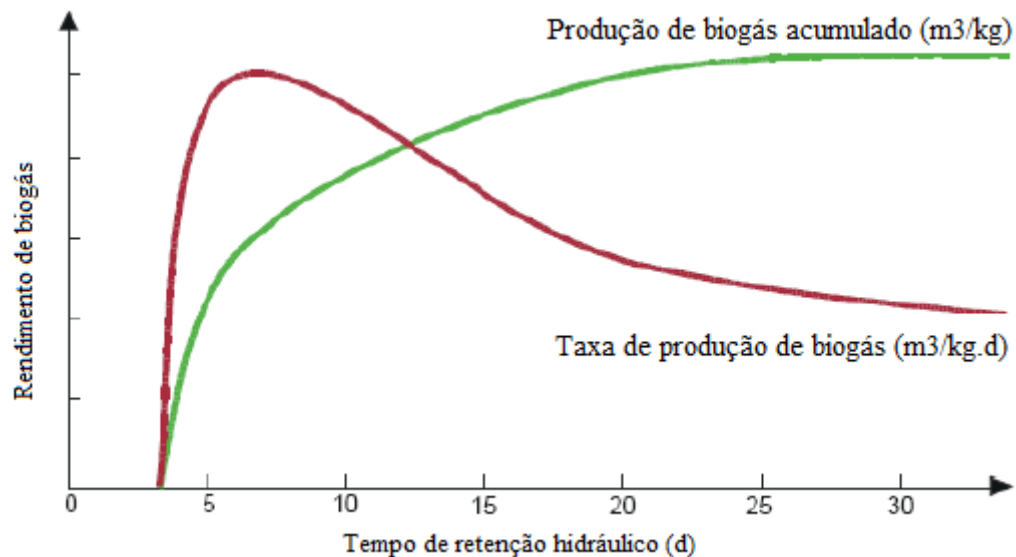


Figura 3.4 – Produção de biogás em função do TRH.
(adaptado de Seadi *et al.*, 2008)

Em condições mesofílicas é requerido um TRH médio de 15 a 30 dias para se obter uma eficiência aceitável (Mao *et al.*, 2015).

Mistura/Agitação – A agitação é necessária para misturar e manter a homogeneidade do fluído dentro do digestor, e, conseqüentemente, a estabilidade do processo da DA (Abbasi *et al.*, 2012). A agitação melhora o contacto entre os microrganismos e a matéria orgânica, proporcionando uniformidade da temperatura e da concentração do substrato, evitando a formação de camadas de espuma na superfície e a deposição de lamas no fundo do digestor (Appels *et al.*, 2008). No entanto, a agitação deve ser feita de forma lenta e suave, devido à sensibilidade dos microrganismos metanogénicos a uma agitação mais rápida e intensa (Zhang *et al.*, 2015). Os principais métodos de mistura e agitação utilizados nos digestores anaeróbios são a agitação mecânica, recirculação de lamas e a recirculação e injeção de biogás (Figura 3.5) (Appels *et al.*, 2008).

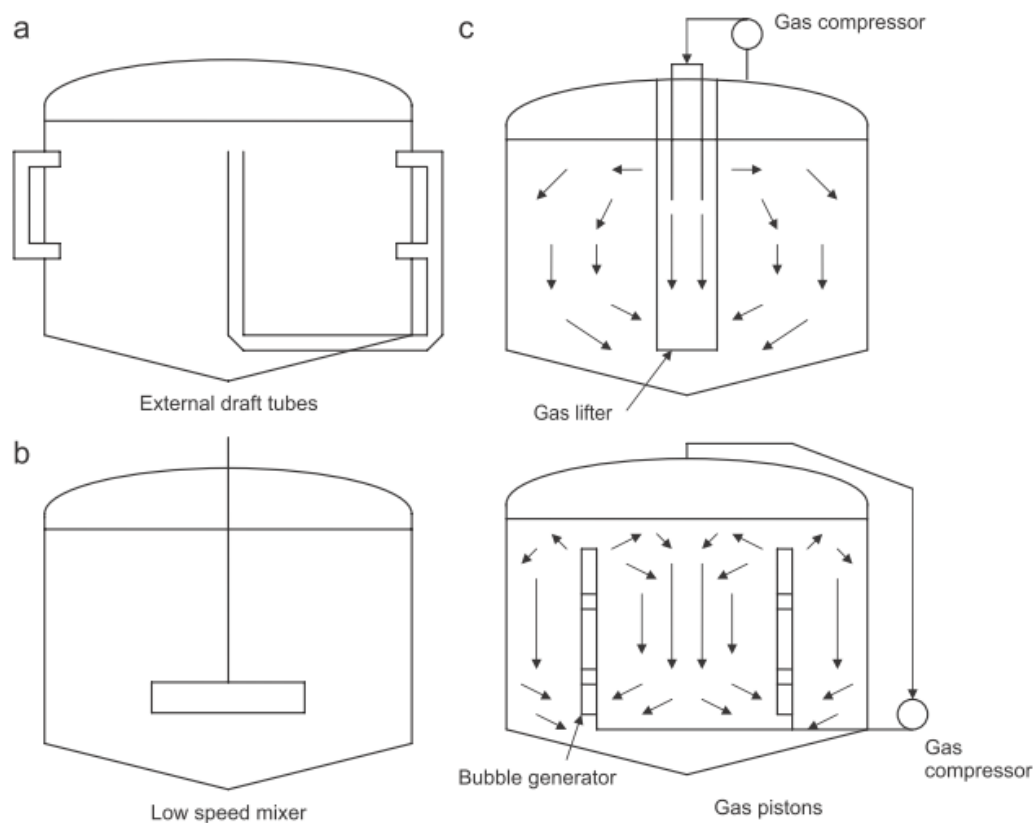


Figura 3.5 – Tipos de agitação e mistura do digestor: (a) recirculação externa de lamas, (b) agitação mecânica interna e (c) recirculação externa de gás.
(adaptado de Appels *et al.*, 2008)

3.2 Biogás

O biogás é uma fonte de energia renovável que pode ser produzida a partir da DA de biomassa, como lamas de ETAR, resíduos sólidos urbanos, resíduos agrícolas e culturas energéticas. O uso de biogás para produção de energia pode substituir os combustíveis fósseis, reduzir as emissões de GEE e diminuir a dependência energética externa (Hakawati *et al.*, 2017). É assim um meio promissor para abordar as necessidades globais de energia, fornecendo ao mesmo tempo vários benefícios ambientais (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Benefícios ambientais do biogás (adaptado de Mao *et al.*, 2015).

Benefícios ambientais do biogás	Item correspondente
Produção de energia verde	Eletricidade
	Calor
	Biometano para veículos
	Biometano para injeção na rede de Gás Natural (GN)
	Trigeração
Eliminação de Resíduos Orgânicos	Resíduos agrícolas
	Resíduos industriais
	Resíduos sólidos urbanos
	Resíduos domésticos
	Misturas de resíduos orgânicos
Proteção Ambiental	Redução patogénica através do saneamento
	Menor incómodo através dos insetos
	Redução da poluição do ar e da água
	Redução da eutrofização e da acidificação
	Conservação da vegetação florestal
	Substituição de fertilizantes inorgânicos
Agro-sistemas ligados pelo biogás	Pecuária-fruticultura
	Pecuária-horticultura
Redução de GEE	Substituição das fontes de energia convencionais

O biogás é formado por uma mistura de gases que resultam da decomposição da matéria orgânica, na ausência de O₂, através de consórcios de bactérias facultativas e anaeróbias. A composição e as propriedades do biogás variam com o tipo de matéria-prima e com os vários parâmetros de operação utilizados no processo da DA (Seadi *et al.*, 2008). O biogás é constituído essencialmente por CH₄, CO₂ e por outros constituintes em concentrações vestigiais, como vapor de água, H₂S, CO, NH₃, H₂ e possivelmente outros contaminantes (por exemplo,

siloxanos) (Appels *et al.*, 2008). A Tabela 3.3, contém alguns valores médios da composição do biogás, encontrados na maior parte da literatura.

Tabela 3.3 – Composição do biogás (adaptado de Seadi *et al.*, 2008).

Gás	Símbolo	% v/v no biogás
Metano	CH ₄	50-75
Dióxido de carbono	CO ₂	25-45
Vapor de água	H ₂ O	1-2
Oxigénio	O ₂	< 2
Azoto	N ₂	< 2
Amónia	NH ₃	< 1
Hidrogénio	H ₂	< 1
Sulfureto de hidrogénio	H ₂ S	< 1

Considerando o biogás com um teor de metano padrão de 50%, o valor do seu poder calorífico inferior (PCI) é de 21 MJ/Nm³, a densidade é de 1,22 kg/Nm³ e a massa é semelhante ao ar (1,29 kg/Nm³) (Seadi *et al.*, 2008). Ao sofrer ignição, o biogás queima de forma limpa, sem emitir fuligens ou cheiro, à semelhança do gás de petróleo liquefeito (GPL) ou do gás natural comprimido (GNC), embora o valor do seu PCI, que pode ser considerado bom, seja inferior àqueles dois combustíveis (Tabela 3.4) (Abbasi *et al.*, 2012).

Tabela 3.4 – Comparação do poder calorífico de vários combustíveis e respetivas emissões de CO₂ equivalente (adaptado de Abbasi *et al.*, 2012).

Combustível	PCI (aproximado)	Fator de Emissões Indiretas (kgCO ₂ e/GJ, base PCI)
Petróleo	45,22 MJ/kg	12,51
Gás Natural	36 MJ/m ³	5,55 ^a
Gás Natural Liquefeito	55,00 MJ/kg	20,00
Gás de Petróleo Liquefeito (GPL)	45,22 MJ/kg	8,00
Querosene	43,12 MJ/kg	13,34
<i>Diesel</i>	44,80 MJ/kg	14,13
Gás Natural Comprimido (GNC)	36,00 MJ/m ³	8,36
Biogás	21,00 MJ/m ³	0,246 ^b

^a Mistura de gás natural na União Europeia.

^b Emissões diretas de CO₂ (fator de emissão, g CO₂e/kWh).

O conteúdo energético do biogás da DA está quimicamente limitado pelo teor de metano e dos gases contaminantes. O rendimento de metano dos substratos da DA depende do seu conteúdo de proteínas, gorduras e glúcidos (Tabela 3.5) (Seadi *et al.*, 2008).

Tabela 3.5 – Teores de metano de diferentes matérias-primas (adaptado de Seadi *et al.*, 2008).

Matéria-prima	Teor em metano (% v/v)	Rendimento do biogás (m ³ /t MF*)
Estrume líquido de gado	60	25
Chorume líquido de porco	65	28
Grãos de destilarias	61	40
Estrume de gado	60	45
Chorume de porco	60	60
Estrume de aves	60	80
Beterraba	53	88
Resíduos orgânicos	61	100
Sorgo doce	54	108
Beterraba forrageira	51	111
Silagem de relva	54	172
Silagem de milho	52	202

*MF = Matéria fresca

3.2.1 Utilização do biogás

O biogás tem um grande potencial de aplicação energético, tanto na sua forma bruta como quando se procede ao seu *upgrading*. Os métodos comerciais existentes, incluem produção de calor e vapor por combustão direta, produção de eletricidade e calor através de motores térmicos em unidades CHP, com a eletricidade produzida a ser injetada na rede e uma parte do calor a ser usado localmente. Também é utilizado em células de combustível em sistemas de CHP e como combustível (biometano) para os motores de combustão interna dos veículos automóveis (Figura 3.6) (Seadi *et al.*, 2008; Hakawati *et al.*, 2017).

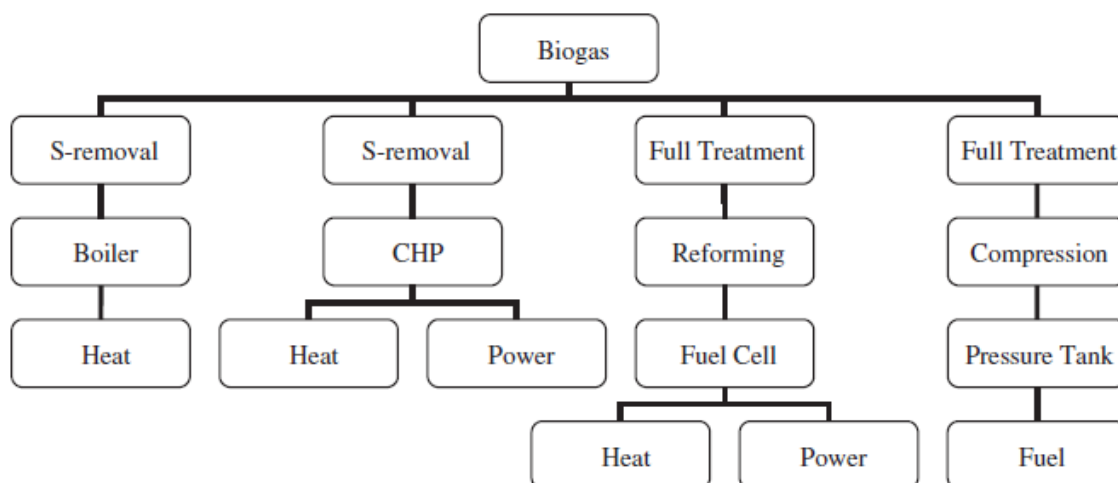


Figura 3.6 – Utilização e valorização do biogás, incluindo pré-tratamento e *upgrading*.
(adaptado de Appels *et al.*, 2008)

O biogás também pode sofrer uma re formação para *syngas* (CO e H₂) para produção de combustíveis líquidos via síntese Fischer Tropsch (Hakawati *et al.*, 2017), ou sofrer *upgrading* para ser utilizado como biometano ou utilizado na produção de produtos químicos, como parte de um sistema de bioenergia mais amplo, dentro do conceito de biorrefinaria (Pérez-Camacho *et al.*, 2019).

O biogás contém uma variedade de compostos de enxofre, principalmente sulfuretos, que quando oxidados, são corrosivos com a presença de H₂O. O próprio H₂S é reativo com a maioria dos metais, sendo essa reatividade aumentada pela concentração e pressão, na presença de H₂O e em temperatura elevada. A maioria dos motores a gás tem limites máximos para o conteúdo de H₂S e siloxanos presentes no biogás, pelo que a sua remoção será essencial a fim de evitar a corrosão dos componentes mecânicos, que iria diminuir não só o rendimento como a vida útil do sistema (Seadi *et al.*, 2008; Appels *et al.*, 2008).

De modo a aumentar a qualidade do biogás para que possa cumprir com os requisitos exigidos pelos vários sistemas de valorização existentes, torna-se necessário efetuar um pré-tratamento ou mesmo *upgrading*. A qualidade exigida vai depender da aplicação do biogás (Tabela 3.6) (Appels *et al.*, 2008).

Tabela 3.6 – Remoção necessária de contaminantes do biogás, consoante a aplicação.
(adaptado de Appels *et al.*, 2008)

Aplicação	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	Gases residuais
Caldeiras	< 1000 ppmv	Não	Não	Sim (e.g. siloxanos)
CHP	< 1000 ppmv	Não	Evitar condensação	Sim (e.g. siloxanos)
Combustível para veículos	Sim	Sim	Sim	Sim
Rede de gás	Sim	Sim	Sim	Sim

Existem diferentes métodos de remoção, sendo os mais comuns os de absorção e adsorção. A separação criogénica e a separação por membrana são métodos usados com menos frequência. Ao fazer uso das técnicas de remoção, é importante manter as perdas de metano baixas, tanto por razões económicas, como, especialmente, por razões ambientais, uma vez que o CH₄ é um gás com efeito estufa 21 vezes superior ao CO₂ (Appels *et al.*, 2008). Na Tabela 3.7, apresentam-se alguns dos métodos utilizados na remoção do CO₂ e H₂S.

Tabela 3.7 – Métodos de remoção de CO₂ e H₂S, (adaptado de Appels *et al.*, 2008)

Remoção de CO ₂	Remoção de H ₂ S
Lavagem com água	Adição de oxigénio/ar no digestor
Lavagem com polietileno glicol	Depuração através de óxidos de ferro
Crivos moleculares em carbono	Depuração com carvão ativado
Separação por membranas	Lavagem com água
	Lavagem com NaOH

Após sofrer *upgrading*, o biogás fica com um teor de metano aproximado ao do gás natural (> 95% v/v), tornando-o num combustível com uma gama mais ampla de utilização, como a injeção nas redes de gás natural existentes, na utilização como GNC em veículos automóveis e na integração com outras vias de conversão bioquímica para a produção de biohidrogénio ou *biohythane* (mistura de hidrogénio e metano produzida em digestão anaeróbia a dois estágios) (Pérez-Camacho *et al.*, 2019).

No entanto, essa divergência de vias de utilização cria desafios para os formuladores de políticas que tentam avaliar qual das vias pode ser ideal para suas condições. Para apoiar a avaliação dessas vias e fornecer uma base de evidências para as políticas aplicadas às energias

renováveis, são necessárias ferramentas de apoio à decisão, sendo uma das mais comumente aplicadas a análise do ciclo de vida (Pérez-Camacho *et al.*, 2019).

3.3 Tecnologias de Produção de Energia a partir do Biogás

O biogás produzido na digestão anaeróbia pode ser valorizado energeticamente recorrendo a várias tecnologias para a produção de calor e/ou energia. A utilização do biogás em centrais de CHP é uma ação comum em muitos países que possuem um setor do biogás desenvolvido, pois é considerada uma utilização muito eficiente do biogás para a produção de energia (Seadi *et al.*, 2008).

A combinação de calor e energia é uma abordagem eficiente e limpa para gerar energia elétrica e energia térmica útil, a partir de uma única fonte de combustível. Os motores em sistemas CHP incluem turbinas a vapor, turbinas e microturbinas a gás, motores de combustão interna alternativos e células de combustível (Wang *et al.*, 2019). Estes motores primários são capazes de queimar uma variedade de combustíveis, incluindo biomassa/biogás, para produzir energia mecânica ou elétrica. Embora a energia mecânica do motor principal seja mais frequentemente usada para acionar um gerador para produzir eletricidade, ela também pode ser usada para acionar equipamentos rotativos, como compressores, bombas e ventiladores. A energia térmica do sistema pode ser usada em aplicações, direta ou indiretamente, para produzir vapor, água quente, ar quente para secagem ou água gelada para arrefecimento do processo (EPA, 2007).

Locais como hospitais, lares de idosos, lavandarias, hotéis e instalações residenciais e recreativas com grandes necessidades de água quente, são adequadas para CHP. Também locais institucionais, como faculdades, escolas e prisões, também são excelentes perspectivas para CHP (Isa *et al.*, 2017).

Os benefícios diretos do calor e energia combinados para os operadores destas instalações são:

- Custos de energia reduzidos - proporcionando economia de custos diretos.
- Maior confiabilidade e menor risco de quedas de energia devido à adição de uma fonte de alimentação separada.
- Aumento da competitividade económica devido ao menor custo das operações.

Também o setor elétrico, os clientes de eletricidade e a sociedade em geral obtêm benefícios da implantação do CHP, onde, por exemplo, se inclui (EPA, 2017):

- Uma maior eficiência energética, com fornecimento de serviços de energia útil a instalações com menor consumo de energia primária.

- Adequação de recursos, no sentido em que se reduz o número de centrais regionais de energia e a construção de infraestruturas de transmissão e distribuição;
- Redução das emissões que contribuem para o aquecimento global devido ao aumento da eficiência do uso de energia, permitindo que as instalações atinjam os mesmos níveis de produção ou atividade comercial com níveis mais baixos de queima de combustíveis fósseis e emissões reduzidas de dióxido de carbono;
- Redução de emissões de poluentes atmosféricos críticos, como o monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NOx) e dióxido de enxofre (SO₂), especialmente com equipamentos de última geração que substituem as caldeiras desatualizadas e ineficientes;
- Valor acrescentado no desenvolvimento económico porque permite que as empresas sejam mais competitivas economicamente no mercado global, mantendo assim o emprego local e a estabilidade económica;

Os sistemas CHP consistem em vários componentes individuais - motor principal (motor térmico), gerador, recuperação de calor e interconexão elétrica - configurados em um todo integrado. O tipo de equipamento que aciona o sistema geral (ou seja, o motor principal), normalmente identifica o sistema CHP (Castro, 2012).

Todas as tecnologias atrás descritas utilizam um combustível químico para produzir energia elétrica. A energia daquele combustível que não é convertida em eletricidade é libertada na forma de calor. As máquinas térmicas queimam o combustível para produzir calor e uma parte desse calor pode ser utilizado para produzir eletricidade, enquanto o calor restante é gasto no processo. Todas elas, com exceção das células de combustível, são uma classe de tecnologias conhecidas como motores térmicos. As células de combustível convertem a energia do combustível em eletricidade por via eletroquímica, no entanto, durante este processo de conversão, também é produzido calor que poderá ser utilizado (EPA, 2017).

Na Tabela 3.8 são apresentados alguns dados comparativos destas tecnologias. Nos subcapítulos seguintes, far-se-á a descrição das suas componentes e do seu modo de funcionamento, com especial foco na célula de combustível de carbonato fundido.

Tabela 3.8 – Comparação das várias tecnologias CHP, de parâmetros de dimensionamento, desempenho e custo (adaptado de EPA, 2017).

Propriedades	Tecnologia				
	Turbina a vapor	Turbina a gás	Microturbina a gás	Motor alternativo	Célula de combustível
Potências típicas disponíveis (MW)	0,05 – >250	0,5 – 300	0,03 – 0,33	0,001 – 18	0,005 – 2
Eficiência elétrica* (%)	5 – 40	24 – 36	22 – 28	27 – 41	30 – 63
Eficiência geral CHP* (%)	80	66 – 71	63 – 70	77 – 80	55 – 80
Eficiência elétrica efetiva (%)	75 – 77	50 – 62	49 – 57	75 – 80	55 – 80
Tempo de arranque	1 h – 1 d	10 min – 1 h	60 s	10 s	3 r – 2 d
Combustíveis	Todos	Gás natural, gás sintético, gás de aterro limpo, óleos combustíveis	Gás natural, gás ácido, combustíveis líquidos	Gás natural, biogás, GPL, gás industrial residual, gás de gasificação ou de pirólise	Hidrogénio, gás natural, gás propano, biogás, gás de gaseificação ou de pirólise, metanol
Usos para a energia térmica	Vapor para o processo, aquecimento urbano, água quente, água gelada	Calor, água quente, vapor a baixa e alta pressão	Água quente, aquecimento, <i>chiller</i>	Aquecimento de espaços, água quente, arrefecimento, vapor de baixa pressão	Água quente, vapor a baixa e alta pressão
Custos de instalação (€/kW)	550 – 904	986 – 2711	2053 – 3532	1232 – 2382	4107 – 5339
Custos de operação e manutenção (€/kW)	0,005 – 0,01	0,01	0,01	0,01 – 0,02	0,03

* Os cálculos de eficiência são baseados no Poder Calorífico Superior (PCS) do combustível, que inclui o calor de vaporização da água nos produtos de reação.

3.3.1 Turbina a vapor

Uma turbina a vapor é um dispositivo termodinâmico que converte a energia do vapor de alta temperatura e alta pressão em energia de eixo, através das pás da turbina, que por sua vez está acoplado a um gerador que irá produzir energia elétrica (EPA, 2007). Uma turbina a vapor requer uma fonte de calor separada e não converte diretamente o combustível em energia elétrica. Ao contrário dos sistemas CHP com turbinas a gás e motores alternativos, onde o calor é um subproduto da geração de energia, os sistemas CHP com turbinas a vapor normalmente geram eletricidade como um subproduto da geração de calor (vapor) (Liu *et al.*, 2014). Essa separação de funções permite que turbinas a vapor operem com uma enorme variedade de combustíveis, do gás natural a resíduos sólidos, incluindo todos os tipos de carvão, madeira, resíduos de madeira e subprodutos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, caroços de frutas e cascas de arroz) (Isa *et al.*, 2017).

No ciclo termodinâmico ilustrado na Figura 3.7 (ciclo *Rankine*), a água líquida é convertida em vapor de alta pressão na caldeira que vai alimentar a turbina a vapor. O vapor faz com que as pás da turbina girem, criando energia mecânica que é transformada em eletricidade através de um gerador. Um condensador e uma bomba são usados para recolher o vapor que sai da turbina e levá-lo de novo para caldeira, completando-se o ciclo (Castro, 2012).

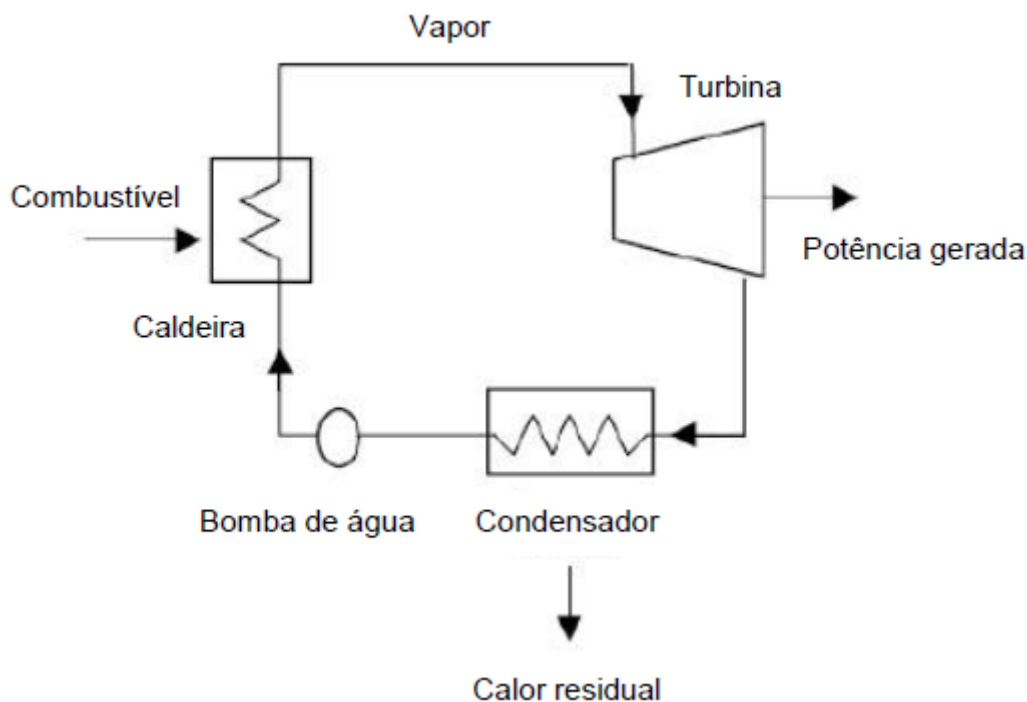


Figura 3.7 – Ciclo simples de uma turbina a vapor (adaptado de EPA, 2007).

Existem diferentes tipos de turbinas a vapor (Castro, 2012):

1. Turbinas de condensação de vapor – conforme mostrado na Figura 3.7, destinam-se a aplicações somente de energia e expandem o vapor pressurizado para baixa pressão até um ponto em que uma mistura de vapor/água líquida é levada para um condensador em condições de vácuo;
2. Turbinas de extração – possuem aberturas nos seus invólucros para extração de uma porção do vapor, numa pressão intermediária, para o processo ou aquecimento do edifício;
3. Turbinas de contrapressão – esgotam todo o fluxo de vapor para o processo ou instalação na pressão necessária.

Atualmente, as turbinas a vapor são usadas principalmente para sistemas combinados com caldeiras de combustível sólido, calor residual industrial ou calor residual de uma turbina a gás (designando-se este por ciclo combinado) (EPA, 2017).

3.3.2 Turbinas e microturbinas a gás

As turbinas de combustão, ou turbinas a gás, têm sido usadas para produção de energia há décadas e muitas vezes são a tecnologia escolhida para a produção de energia elétrica em muitos países, devido ao baixo custo de capital, baixa manutenção e baixas emissões de gases poluentes (Liu *et al.*, 2014). A turbina a gás é um motor de combustão interna que trabalha com movimento rotacional ao invés de movimento alternativo, tendo a mesma tecnologia que é usada nos motores dos aviões a jato (Isa *et al.*, 2017). Estas turbinas podem ser alimentadas com combustíveis líquidos ou gasosos tais como gasolina, gás natural ou biogás (devidamente limpo e tratado a fim de evitar provocar danos nas lâminas da turbina) (EPA, 2007). Em aplicações de CHP, a faixa de aplicação mais económica varia no intervalo de potências maiores que 5 MW e as centenas de megawatts (EPA, 2017).

As turbinas a gás podem ser utilizadas numa variedade de configurações (EPA, 2007):

- Operação em ciclo simples - uma única turbina a gás produzindo apenas energia.
- Operação em CHP - uma turbina a gás de ciclo simples com uma recuperação de calor/trocador de calor que recupera o calor dos gases de exaustão da turbina e o converte em energia térmica útil, geralmente na forma de vapor ou água quente.
- Operação em ciclo combinado – com o aproveitamento do calor dos gases de escape da turbina a gás, vai ser gerado vapor de alta pressão a ser aplicado numa turbina a vapor e criar energia adicional. Algumas turbinas de ciclo combinado extraem vapor a uma pressão intermédia, que pode ser utilizado em processos industriais, tornando-as sistemas de CHP de ciclo combinado.

Na figura 3.8, estão demonstrados os principais componentes de uma turbina a gás. Estes tipos de sistemas de geração de energia utilizam o ciclo de *Brayton*, que consiste num compressor para comprimir o ar a alta pressão, uma câmara de combustão, a própria turbina e o gerador. A seção da turbina compreende um ou mais conjuntos de pás que extraem energia mecânica dos gases quentes da combustão. Parte desta energia é utilizada para alimentar o estágio do compressor e a energia restante fica disponível para acionar um gerador elétrico ou outra carga mecânica. Para injetar o combustível na câmara de combustão pressurizada, o combustível também deve ser pressurizado (Castro, 2012).

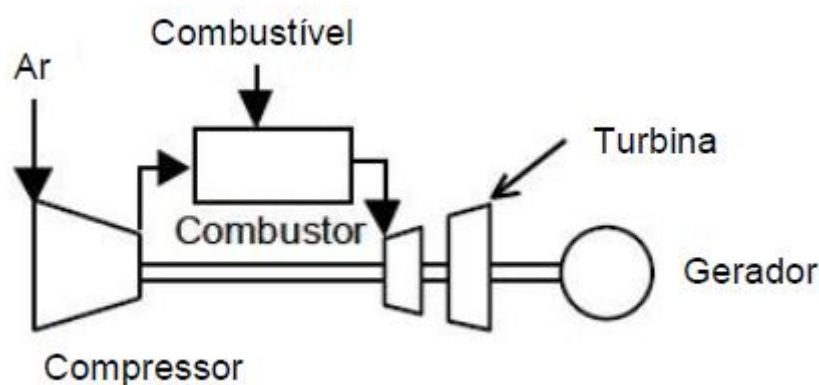


Figura 3.8 – Componentes de uma turbina a gás de ciclo simples (adaptado de EPA, 2007).

As microturbinas, são turbinas a gás muito pequenas e muito compactas. Elas foram desenvolvidas para a geração de fontes de energia estacionária e para transporte durante os últimos 30 anos (Liu *et al.*, 2014). A sua tecnologia baseia-se nos turbocompressores existentes nos motores dos veículos pesados, que capturam a energia proveniente dos gases de escape, para comprimir o ar de admissão ao respetivo motor (EPA, 2017).

3.3.3 Motor de combustão interna alternativo

Os motores de combustão interna alternativos (MCI) são uma tecnologia bem estabelecida e amplamente utilizada em veículos automóveis (ligeiros e pesados), máquinas agrícolas, comboios e em diversos sistemas de produção de energia elétrica, quer estacionários quer portáteis. O calor proveniente dos gases de escape dos motores alternativos, se aproveitado, torna-os ideais para a produção de água quente (EPA, 2017). Estes motores devem o seu nome aos pistões que, durante as várias fases de funcionamento, executam movimentos lineares repetitivos, geralmente na vertical ou diagonal. Os pistões estão ligados ao eixo de rotação do motor, através de bielas, e realizam trabalho sobre este, proveniente da energia libertada pela combustão dentro dos cilindros.

A tecnologia do motor alternativo melhorou dramaticamente nas últimas três décadas, impulsionada por pressões económicas e ambientais, que levaram a melhorias na densidade de potência por unidade de cilindrada do motor, maior eficiência do combustível e emissões atmosféricas mais reduzidas. A longa história de desenvolvimento técnico e altos níveis de produção, contribuíram para tornar os motores alternativos uma escolha robusta, confiável e económica, como motor principal em sistemas CHP (EPA, 2017). A Figura 3.9, mostra parte do interior do mecanismo de um motor alternativo.

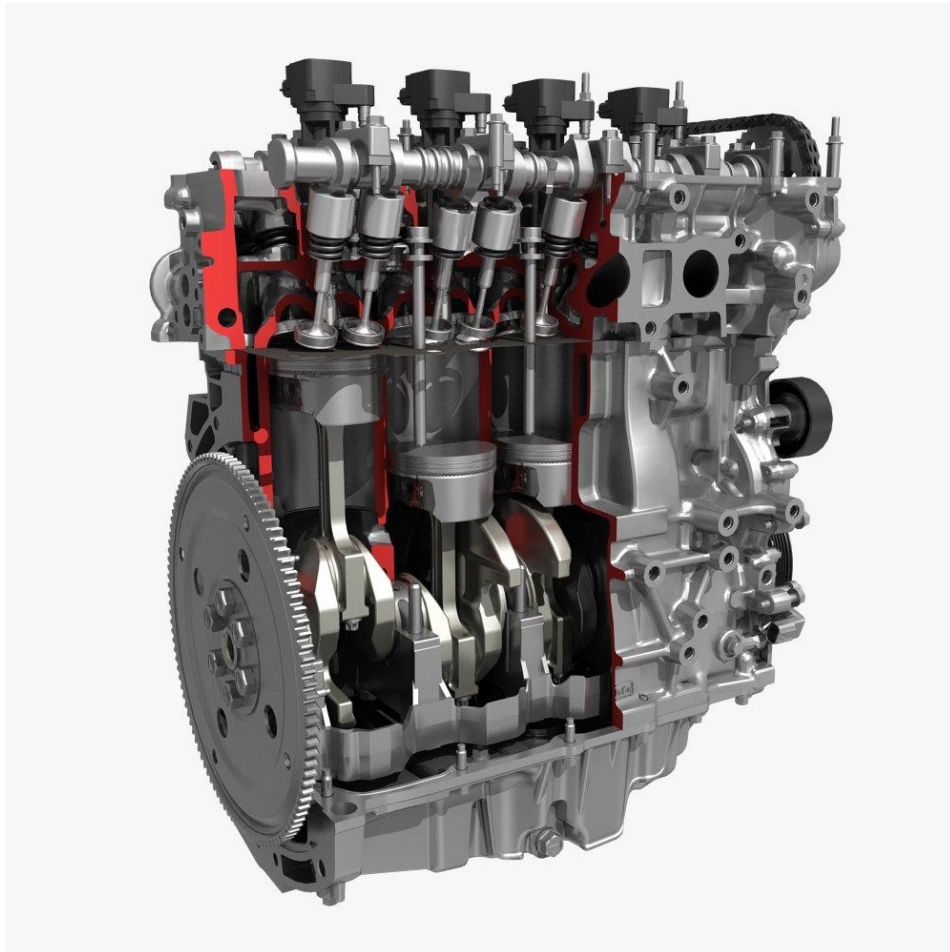


Figura 3.9 – Vista interior e exterior de um motor de combustão interna alternativo.
(<https://pt.3dexport.com/3dmodel-4-cylinder-engine-block-cutaway-90043.htm>)

Existem dois tipos principais de motores alternativos relevantes para aplicações estacionárias de produção de energia elétrica – o motor de ciclo *Otto*, de ignição por faísca e o motor de ciclo *Diesel*, de ignição por compressão (Isa *et al.*, 2017). Os componentes mecânicos essenciais do ciclo *Otto* e do ciclo *Diesel* são os mesmos. Ambos usam uma câmara de combustão cilíndrica na qual um pistão de encaixe justo percorre o comprimento do cilindro. O pistão está acoplado através da biela à cambota (ou veio de manivelas) que transforma o movimento linear do pistão no movimento rotativo da cambota. A maioria dos motores tem vários cilindros que acionam uma única cambota (EPA, 2017).

A principal diferença entre os ciclos *Otto* e *Diesel* é o método de ignição do combustível. Os motores de ignição por faísca (ciclo *Otto*) usam uma vela de ignição para incendiar uma pré-mistura de ar e combustível introduzida no cilindro. Os motores de ignição por compressão (ciclo *Diesel*) comprimem o ar introduzido no cilindro a alta pressão, elevando sua temperatura até à temperatura de autoignição do combustível que, entretanto, é injetado a alta pressão. Os motores são ainda categorizados pela velocidade da cambota em rotações por minuto (rpm), ciclo de operação (2 ou 4 tempos) e se possuem turbocompressor (Castro, 2012).

A maioria dos motores de ignição por faísca e *diesel* utilizados em sistemas estacionários de geração de energia completam um ciclo de energia em quatro tempos (cursos do pistão dentro do cilindro), conforme se descreve de seguida (Figura 3.10) (Castro, 2012).

1. Curso de admissão – introdução de ar (*diesel*) ou mistura ar-combustível (ignição por faísca) no cilindro.
2. Curso de compressão – compressão de ar ou uma mistura de ar-combustível dentro do cilindro. Nos motores *diesel*, o combustível é injetado no final ou próximo ao final do curso de compressão (ponto morto superior ou TDC) e inflamado pela temperatura elevada do ar comprimido no cilindro. Em motores de ignição por faísca, a mistura de ar comprimido com combustível é inflamada por uma fonte de ignição no ponto morto superior ou próximo dele.
3. Curso de potência – aceleração do pistão pela expansão dos gases de combustão quentes e de alta pressão.
4. Curso de exaustão – expulsão dos produtos de combustão do cilindro através da porta de exaustão.

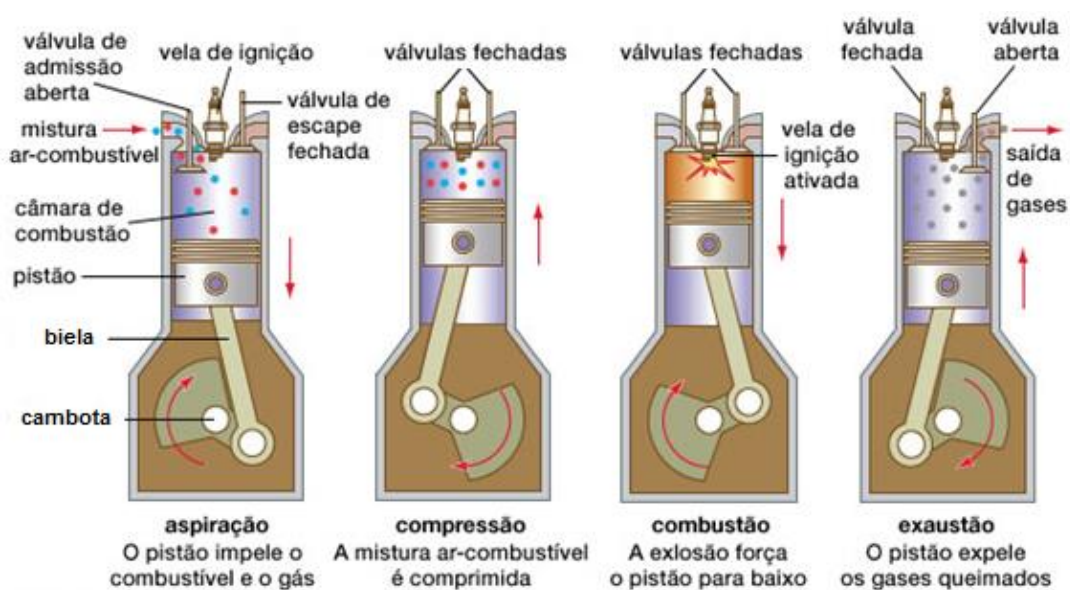


Figura 3.10 - Ciclo de 4 tempos do motor de combustão interna alternativo *Otto*.
(<https://educacaoautomotiva.com/2017/07/06/motor-4-tempos-como-funciona/>)

Historicamente, os motores *Diesel*, têm sido o tipo mais comum de motor alternativo para pequenos e grandes sistemas de produção de energia. No entanto, atualmente, na maioria dos países industrializados, os motores *Diesel* estão cada vez mais restritos a ciclos de trabalho limitado, como por exemplo, geradores de emergência, sendo frequentemente substituídos pelos motores *Otto*. Esta troca deve-se essencialmente à maior emissão de partículas e gases para a atmosfera por parte do motor *Diesel* comparativamente ao motor *Otto*. Assim, o gás natural tornou-se o combustível predominante para motores *Otto*, de ignição por faísca, para o mercado de energia estacionário, usado em sistemas de produção elétrica e CHP (Liu *et al.*, 2014).

Para além das questões ambientais associadas às questões à emissão de partículas, o gás natural tem um custo mais baixo do que o *diesel* ou a gasolina. Também o controlo das emissões gasosas é geralmente mais eficaz quando se utilizam combustíveis gasosos (EPA, 2017). Além do gás natural, os motores Otto podem trabalhar com uma variedade de combustíveis gasosos alternativos, como o biogás, gás proveniente de processos de gaseificação ou pirólise, gases industriais residuais e GPL (Isa *et al.*, 2017). Ao trabalhar com uma pressão nos cilindros mais baixa, bem como terem uma combustão mais limpa devido ao gás natural, os motores de ignição por faísca, geralmente, têm uma vida útil prolongada dos seus componentes, relativamente aos motores *diesel* (EPA, 2017).

Em sistemas de geração de energia e CHP, os motores alternativos, normalmente, acionam geradores síncronos em velocidade constante, para produzir energia elétrica de corrente alternada (CA). O sistema gerador básico consiste num motor conectado diretamente a um gerador sem caixa de velocidades (Figura 3.11). Em países onde a frequência da rede é de 60 Hz, o grupo gerador trabalha em múltiplos de 60 - normalmente 1800 rotações por minuto (rpm) para motores pequenos e 900 ou 720 rpm para motores grandes, a fim de existir compatibilidade com a rede. Em zonas onde a frequência da rede é de 50 Hz, como na Europa e no Japão, os motores funcionam a velocidades múltiplas de 50 – normalmente 1500 rpm (EPA, 2017).



Figura 3.11 – Motor alternativo a biogás num sistema CHP.
(<https://www.portaldobiogas.com/formas-de-uso-do-biogas>)

3.3.4 Células de combustível

Um motor é um dispositivo que converte energia em trabalho útil. Enquanto um motor de combustão converte a energia química do combustível em trabalho mecânico (ou seja, move uma massa através do espaço), a célula de combustível converte diretamente a mesma energia química inicial, em trabalho elétrico (isto é, move elétrons através de uma resistência). Assim, as células de combustível podem ser consideradas motores eletroquímicos. Ambos os sistemas utilizam um combustível e um oxidante como reagentes. Para os mesmos, combustível e oxidante, a reação química geral e a energia potencial libertada pela reação são idênticas (Mench, 2008).

Na máquina térmica, o combustível e o oxidante reagem por meio da combustão para gerar calor, que é, então, convertido em trabalho útil por meio de algum processo mecânico. Num motor eletroquímico, a mesma entalpia de reação é convertida diretamente em corrente elétrica através de um processo de oxidação eletroquímica. A conversão direta de energia química em elétrica tem um impacto profundo na eficiência teórica máxima dos dispositivos eletroquímicos (Mench, 2008).

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico, em conceito, semelhante a uma bateria, que explora uma reação química para gerar eletricidade. Para que uma reação química seja capaz de fornecer energia elétrica, deve ser uma reação que liberta energia à medida que avança. Essas reações são chamadas de exotérmicas. Quando uma reação desse tipo ocorre em condições normais, por meio da mistura dos reagentes, por exemplo, num tubo de ensaio, essa energia é libertada na forma de calor. Através da manipulação das condições da reação, uma

bateria ou uma célula de combustível libertam a maior parte dessa energia como energia elétrica em vez de energia térmica (Breeze, 2017).

As baterias são projetadas como fontes portáteis de energia elétrica e, neste sentido, contêm no seu interior, todos os reagentes químicos necessários para fornecer essa energia. Quando aqueles reagentes químicos se esgotam, a bateria deixa de fornecer energia. Uma célula de combustível, ao contrário, não contém nenhum combustível químico, simplesmente fornece uma câmara na qual irá ocorrer a reação. Os reagentes necessários para gerar eletricidade são fornecidos externamente. Enquanto houver uma fonte de combustível químico, a célula de combustível irá gerar energia (Castro, 2012).

O facto de a força motriz ser eletroquímica em vez de termodinâmica, faz com que as células de combustível não estejam limitadas pela física do motor térmico e são potencialmente mais eficientes do que a maioria das formas alternativas de geração de energia elétrica baseadas num combustível. Enquanto a melhor eficiência para um motor térmico simples é alcançada pelo motor *diesel*, com cerca de 50% de eficiência elétrica, a melhor célula de combustível pode chegar aos 60% de eficiência. Na verdade, a eficiência máxima teórica para uma célula de combustível que opere à temperatura ambiente é de 83% (Castro, 2017).

3.3.4.1 Fundamentos operacionais da célula de combustível

Uma célula de combustível típica consiste numa camada fina de um material eletrolítico colocado entre dois elétrodos, denominados por ânodo e cátodo, de modo que estes estejam em contato íntimo com o eletrólito. Haverá sistemas externos que irão levar o combustível, normalmente hidrogénio para o ânodo e oxigénio para o cátodo. Estes gases devem ser capazes de se espalhar facilmente pelas estruturas dos elétrodos, que são porosas, para que possam reagir na interface elétrodo-eletrólito. Entretanto, os contactos elétricos nos elétrodos permitem que a célula de combustível seja conectada a um circuito externo (Figura 3.12) (Mekhilef *et al.*, 2012).

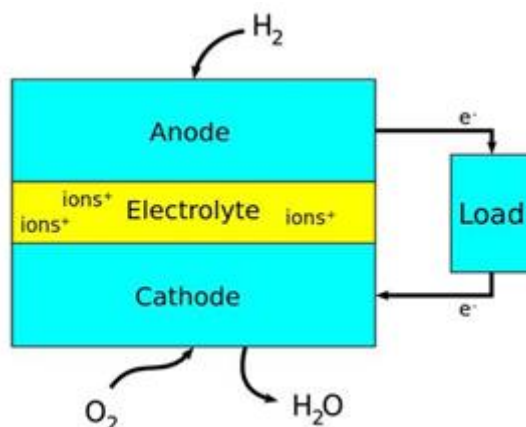


Figura 3.12 – Princípio de funcionamento da célula de combustível.
(adaptado de Breeze, 2017)

O eletrólito é o elemento-chave em qualquer célula eletroquímica, porque atua como um “filtro” para impedir que os reagentes da célula se misturem diretamente e controla a forma como os iões carregados, criados durante as reações parciais da célula, podem reagir uns com os outros, sendo impermeável aos gases, hidrogénio e oxigénio. É essencialmente uma membrana semipermeável que permitirá que um átomo ou molécula carregada, como um ião de hidrogénio (H^+), passe de um elétrodo para o outro, ou seja, irá permitir a passagem de iões H^+ , mas não permitirá a passagem de eletrões. Porém, a troca de eletrões entre as espécies químicas que se formam nos eléttodos é essencial para que a reação ocorra. Neste sentido, a reação química dentro da célula de combustível só poderá ocorrer quando os eletrões, que se formam no ânodo, possam fluir através de um circuito externo até ao cátodo, de modo a completar a reação, passando assim a existir um circuito elétrico entre os dois eléttodos (Kirubakaran *et al.*, 2009).

Assim, as moléculas de hidrogénio reagem no ânodo aderem primeiro ao material do elétrodo e, seguidamente, separando-se em iões carregados positivamente, H^+ (equação 3.2). Nesta forma iónica, o hidrogénio pode atravessar o eletrólito e alcançar o oxigénio no cátodo. Os eletrões, gerados no ânodo, circulam para o cátodo através de um circuito elétrico externo (Figura 3.12).



No cátodo, as moléculas de oxigénio, dissociam-se sobre o material do elétrodo, cada uma libertando dois átomos de oxigénio. Esta reação é mediada por quatro eletrões provenientes do ânodo, para formar iões de oxigénio duplamente carregados negativamente, O^{2-} (equação 3.3).



A última parte da reação envolve o ião oxigénio, carregado negativamente, que reage com dois iões hidrogénio, carregados positivamente, para formar uma molécula de água, H_2O (equação 3.4) (Kirubakaran *et al.*, 2009).



Uma vez que os reagentes na célula de combustível são gases, os eléttodos da célula devem ser projetados para fornecer uma interface onde as moléculas de gás poderão reagir, bem como permitir que espécies moleculares carregadas, formadas durante a reação, passem através do eletrólito, que pode ser um líquido ou um sólido. Dependendo do projeto e da temperatura em que a célula vai trabalhar, será necessário o uso de um catalisador para promover as reações químicas que devem ocorrer na interface gás/líquido ou gás/sólido (Wilberforce *et al.*, 2016).

Estas reações não ocorrerão espontaneamente à temperatura ambiente porque é necessária uma quantidade significativa de energia, para quebrar as ligações que mantêm os átomos de

hidrogénio de oxigénio juntos nas suas respetivas moléculas. A altas temperaturas, essas moléculas começarão a dissociar-se espontaneamente. Porém, numa célula de combustível de baixa temperatura, a rutura dessas ligações e a dissociação do hidrogénio e do oxigénio molecular devem ser auxiliadas através de um catalisador (Breeze, 2017).

A simplicidade da reação na célula de combustível, utilizando como combustíveis H_2 e O_2 , obtendo como subproduto da reação a água, torna a célula a combustível extremamente atrativa do ponto de vista ambiental.

Embora o O_2 necessário para uma célula de combustível possa ser fornecido através do ar, o H_2 não existe na natureza no seu estado livre, havendo a necessidade de o separar dos outros elementos com os quais se combina, através de processos que consomem energia, designadamente por eletrólise e reformação. Assim, as células de combustível utilizam gás natural, que é convertido em hidrogénio através de um dispositivo chamado reformador. Este reformador é parte integrante de um sistema de célula de combustível. Além disso, muitas células de combustível também geram quantidades significativas de calor. Os sistemas mais eficientes reutilizarão esse calor para gerar mais eletricidade ou para fornecer energia térmica para um sistema combinado de calor e energia (Breeze, 2017).

A reforma do gás natural, para produzir hidrogénio, também produz dióxido de carbono, de modo que um dos claros benefícios ambientais da reação da célula de combustível, que corresponde a água como subproduto, deixa de ser aplicável quando o hidrogénio é proveniente do gás natural (Sharaf e Orhan, 2014). Além disso, a reforma do gás natural tem uma perda energética, pelo que uma célula de combustível que utilize gás natural não é tão eficiente, sob o ponto de vista energético, quanto uma que é alimentada com hidrogénio puro (Breeze, 2017).

3.3.4.2 Reforma do gás proveniente de hidrocarbonetos

Como foi referido anteriormente, o hidrogénio geralmente não está disponível, sendo obtido através dos gases de hidrocarbonetos, como o gás natural ou mesmo os gases gerados a partir da biomassa, por um processo conhecido como reforma (ou reformação). O principal constituinte fornecedor de energia do gás natural e do biogás é o metano, que é o alvo do processo de reforma. O carvão pode também ser submetido a gaseificação e gerar um combustível rico em hidrogénio. A reação deste processo de reforma, gera um gás que contém uma mistura de dióxido de carbono e hidrogénio que vai então ser fornecida como reagente na célula de combustível. O dióxido de carbono funciona, neste caso, como um gás inerte e, portanto, não interferirá na reação a não ser como um gás de diluição do hidrogénio (Breeze, 2017).

Este é um processo realizado em duas etapas. Na primeira etapa, o gás rico em metano é misturado com vapor de água e passado por um catalisador a alta temperatura, onde os gases

reagem para produzir uma mistura de hidrogénio e monóxido de carbono. Este processo denomina-se reforma a vapor. Na segunda etapa realiza-se uma segunda reação designada por reação de deslocamento da água, durante a qual o vapor de água é adicionado à nova mistura, onde reage com o monóxido de carbono, novamente na presença de um catalisador, para produzir mais hidrogénio e dióxido de carbono. A conclusão desta segunda etapa é extremamente importante, pois todo o monóxido de carbono deve ser removido da mistura antes de ser alimentado na célula de combustível de baixa temperatura, porque o catalisador de platina utilizado nestas células é muito sensível à contaminação por monóxido de carbono. O gás natural e o biogás também podem conter algum enxofre, como contaminante. Normalmente, este enxofre é removido antes do gás ser reformado, mas, se ainda existir qualquer presença de enxofre após a reforma, deve ser removido, uma vez que os catalisadores, especialmente os das células de combustível de baixa temperatura, são extremamente sensíveis à sua presença (Breeze, 2017).

3.3.4.3 Classificação das células de combustível

Uma vez que o eletrólito é uma parte importante de uma célula eletroquímica, as células de combustível são geralmente identificadas pelo tipo de eletrólito que utilizam. As células de combustível de ácido fosfórico, usam ácido fosfórico como eletrólito, que sendo um ácido, é um condutor de prótons (átomo de hidrogénio com carga positiva). As células de membrana de troca de prótons também usam como eletrólito uma membrana ácida de polímeros orgânicos, que permite a passagem dos iões de hidrogénio. A célula de combustível alcalina, usa hidróxido de potássio como eletrólito, que é um condutor do ião hidróxido (OH^-), sendo este ião o complemento do ião hidrogénio na água. A célula de combustível de óxido sólido, de alta temperatura, usa como eletrólito um sólido composto por óxido de ítrio e óxido de zircónio, que é um condutor de iões de oxigénio. A célula de combustível de carbonato fundido, também de alta temperatura, usa como eletrólito, carbonatos de metais alcalinos fundidos, que conduz iões carbonato (Wilberforce *et al.*, 2016).

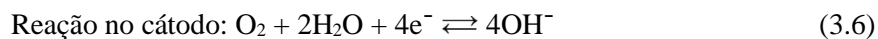
Atualmente, existem seis tipos de células de combustível que estão disponíveis comercialmente: A célula de combustível alcalina (AFC); A célula de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC), às vezes também chamada de célula de combustível de eletrólito de membrana de polímero; A célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC); A célula de combustível de óxido sólido (SOFC); A célula de combustível de carbonato fundido (MCFC); A célula de combustível de metanol direto (DMFC). Estas células são frequentemente identificadas pelos seus acrónimos (Elmer *et al.*, 2015). Algumas características destas células são apresentadas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Características dos principais tipos de células de combustível.
(adaptado de Breeze, 2017; EPA, 2017)

Tipo de Célula	Tipo de eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Contaminantes mais agressivos	Eficiência elétrica	Aplicações promissoras
AFC	Solução de hidróxido de potássio em água	60 - 250	CO ₂	> 60%	Aplicações espaciais com disponibilidade de O ₂ /H ₂ puros
PEMFC	Polímero de ácido perfluorossulfônico sólido flexível	30 - 120	CO, enxofre, iões metálicos, peróxido	60% com H ₂ 40% com combustível reformado	Sistemas estacionários e portáteis, automóveis
PAFC	Solução de ácido fosfórico em matriz porosa de carboneto de silício	150 - 200	Enxofre, níveis elevados de CO	40%	Potência estacionária <i>premium</i>
SOFC	Óxido de zircônio (ZrO ₂) estabilizado e óxido de ítrio (Y ₂ O ₃)	500 - 1000	Enxofre	60%	Centrais estacionárias com cogeração, aplicações de energia contínua
MCFC	Carbonatos de metal alcalino fundidos em matriz porosa	600 - 700	Enxofre	50%	Centrais estacionárias com cogeração, aplicações de energia contínua
DMFC	Membrana de polímero ácido	60 - 130	CO, enxofre, iões metálicos, peróxido	40%	Telemóveis e computadores, potencial fonte de energia para veículos

A **AFC** é uma das células de combustível mais eficientes e tem uma temperatura de operação relativamente baixa para uma célula de combustível. Foi o primeiro tipo de célula de combustível totalmente desenvolvido e foi usado no programa espacial dos EUA. No entanto, o seu custo é considerado caro em comparação com outros tipos de célula, mas recentes avanços

no seu desenvolvimento estão a torná-la mais competitiva. A reação que ocorre na célula AFC é ligeiramente diferente da reação das células de combustível padrão porque o eletrólito conduz iões hidroxilo (OH^-) em vez de protões (H^+), sendo eles que medeiam a reação na célula. As reações que ocorrem em cada elétrodo são apresentadas nas equações 3.5 a 3.7 (Mench, 2008).



O princípio de funcionamento de uma AFC é esquematizado na Figura 3.13.

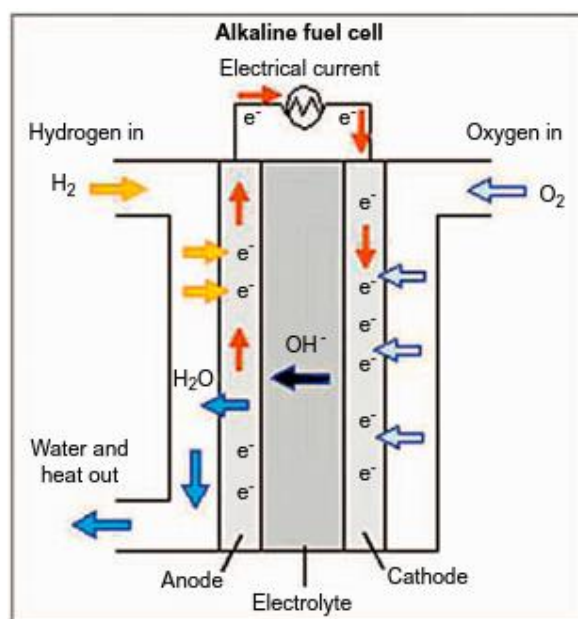
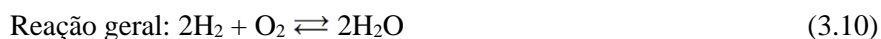
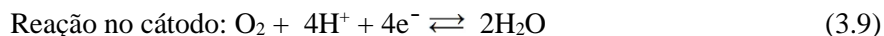
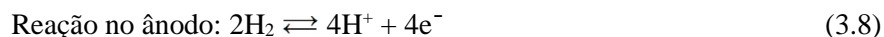


Figura 3.13 – Esquema de funcionamento da célula de combustível alcalina.
(adaptado de Breeze, 2017)

A **PEMFC** foi desenvolvida no início da história moderna das células de combustível e também foi usada pela NASA no programa espacial dos EUA. Esta célula opera a uma temperatura relativamente baixa e é muito eficiente quando alimentada com hidrogénio puro e menos eficiente quando se usa gás natural reformado. A célula tem recebido uma atenção e investimento consideráveis, no sentido de ser uma potencial fonte de energia para veículos devido ao seu baixo peso, baixa temperatura de operação, elevada densidade energética e rápido tempo de arranque. A célula PEMFC, explora a reação entre hidrogénio e o oxigénio, típica na maioria das células de combustível. O eletrólito desta célula é uma membrana de polímero ácido permeável aos protões que são assim transferidos de um elétrodo para o outro, permitindo que a

reação prossegua. A reação pode ser dividida em duas meias reações, ocorrendo uma em cada eletrodo da célula (equações 3.8 a 3.10) (Kirubakaran *et al.*, 2009; Mekhilef *et al.*, 2012).



O esquema de funcionamento de uma PEMFC é mostrado na Figura 3.14.

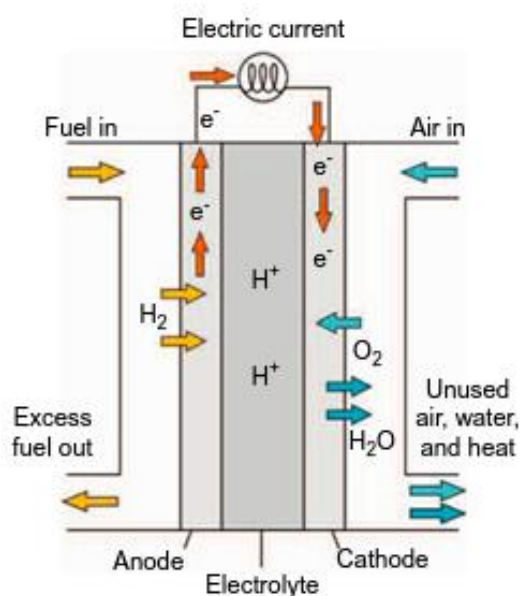


Figura 3.14 – Esquema de funcionamento da célula PEM.
(adaptado de Breeze, 2017)

A **PAFC** foi a primeira célula de combustível a ser disponibilizada comercialmente, no início dos anos 90. Na época, a tecnologia era relativamente cara e esperava-se que fosse substituída por alternativas mais baratas, mas, durante a primeira década do século XXI, houve um forte retorno desta tecnologia, pelo que continua a competir com os outros tipos principais de células. Esta célula usa um eletrólito ácido para explorar a reação entre hidrogénio e oxigénio. O eletrólito é ácido fosfórico (H_3PO_4) puro, que é um sólido à temperatura ambiente, mas funde a 42°C , sendo estável na forma líquida até um pouco acima de 200°C . Os sistemas baseados nas PAFC são normalmente projetados para operar com gás natural, embora outros combustíveis, incluindo o biogás, possam ser usados e exigem um reformador externo para converter o gás em hidrogénio. As reações que ocorrem nesta célula, são exatamente as mesmas que as descritas para a célula PEMFC (equações 3.8 a 3.10) (Kirubakaran *et al.*, 2009; Mekhilef *et al.*, 2012).

A **SOFC** é uma célula de alta temperatura, com uma temperatura de operação entre os 600°C e 1000°C. É única entre as células de combustível, pois o seu eletrólito é um óxido sólido cerâmico que conduz iões de oxigénio, tornando-a assim o complemento das células de baixa temperatura mais tradicionais, onde o eletrólito conduz iões de hidrogénio. A estrutura sólida do eletrólito, obriga à necessidade de altas temperaturas para atingir a suficiente condutividade iónica no estado sólido. No entanto, estas células são potencialmente as mais simples e mais robustas de todas as células de combustível e oferecem tempos de vida muito longos, sendo adequada para pequenas e grandes instalações (Mench, 2008).

Durante a operação da célula, as moléculas de oxigénio presentes no ar são adsorvidas na superfície do cátodo e, devido à alta temperatura, dissociam-se para formar átomos de oxigénio. Cada um desses átomos retira dois eletrões do circuito elétrico externo que conecta o cátodo e o ânodo, formando iões de oxigénio. Após isto, os iões de oxigénio podem então entrar na estrutura do eletrólito de cerâmica e migrar através dela para o ânodo, impulsionados por um gradiente de concentração e voltagem. Entretanto, o hidrogénio é fornecido ao ânodo da célula, onde as moléculas de hidrogénio são adsorvidas e dissociadas em átomos de hidrogénio (Figura 3.15) (Breeze, 2017). A seguir descreve-se a reação global da célula (equações 3.11 a 3.13).

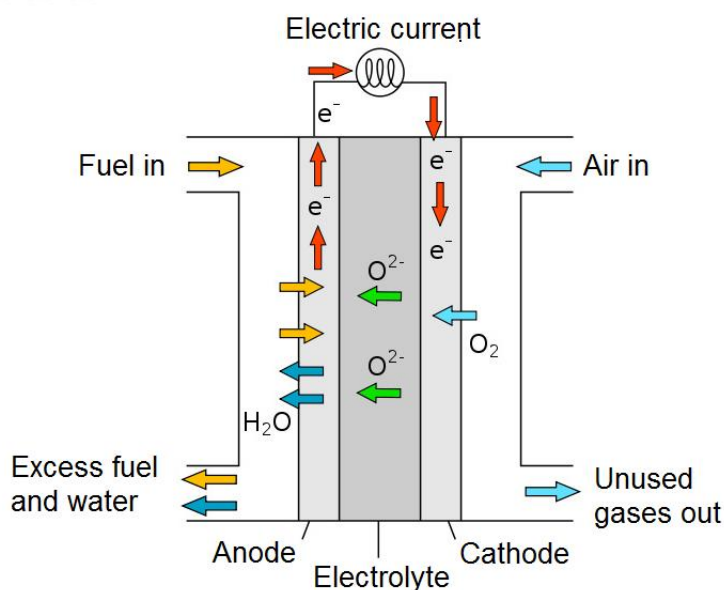
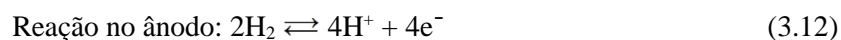
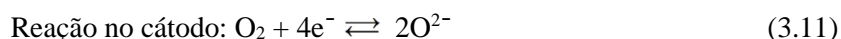


Figura 3.15 – Esquema de funcionamento de uma célula SOFC.
(adaptado de Breeze, 2017)

A água é produzida na forma de vapor e pode levar a um suprimento excessivo do gás no ânodo. No entanto, pode também participar numa reação de reforma de combustível interna no eletrodo. Uma das vantagens adicionais da SOFC é que ela é capaz de usar diretamente uma variedade de combustíveis. Como a célula possui uma alta temperatura de operação, o metano do gás natural ou do biogás, pode ser reformado diretamente no ânodo de acordo com a equação 3.14 (Mench, 2008).

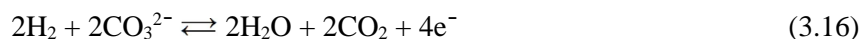


Uma vez que a água é gerada no ânodo durante a operação da célula, esta reação pode ser realizada sem água adicional. Além disso, o monóxido de carbono que é produzido nesta reação também pode atuar como um combustível para a célula, reagindo com a migração de iões de oxigénio para formar dióxido de carbono (equação 3.15) (Breeze, 2017).



A **MCFC** tem a reação de célula de combustível mais complexa de todas as células disponíveis comercialmente. O eletrólito é uma mistura de carbonatos de metal alcalino (tipicamente 62% de carbonato de lítio e 38% de carbonato de potássio, em proporções moleculares, o que corresponde a uma mistura eutéctica que funde a 550°C) que é aquecido entre os 600°C e 1000°C e, no seu estado fundido é capaz de conduzir iões de carbonato (CO_3^{2-}). A mistura de carbonato fundido é mantida por ação capilar dentro de uma matriz de cerâmica sólida que é comumente feita de óxido de alumínio e lítio (LiAlO_2 , também conhecido como aluminato de lítio) (Breeze, 2017).

Em funcionamento, o hidrogénio é fornecido ao ânodo da célula, onde é adsorvido pela superfície do eletrodo, dissociando-se de seguida em átomos de hidrogénio que vão então reagir com iões carbonato no eletrólito de acordo com a equação 3.16.



Durante esta reação, parte do eletrólito é consumido e é libertado dióxido de carbono em forma de gás, que se mistura com o fluxo de exaustão do ânodo. Este dióxido de carbono deve ser misturado com ar e direcionado de volta ao cátodo onde vai reagir com o oxigénio que, entretanto, foi adsorvido pelo cátodo e dissociado em átomos, para que possa haver regeneração de iões carbonato no eletrólito, de acordo com a equação 3.17.



Assim, estes iões carbonato vão poder migrar de novo para o ânodo, completando o ciclo da reação. A reação geral, tendo em conta o conjunto das duas reações ocorridas nos dois eletrodos,

é simplesmente a de hidrogénio e oxigénio como nas outras células de combustível, mas como mostram as equações químicas, é mediada pelos iões carbonato presentes no eletrólito. Um esquema que indica os processos que ocorrem numa MCFC é apresentado na Figura 3.16 (Mench, 2008).

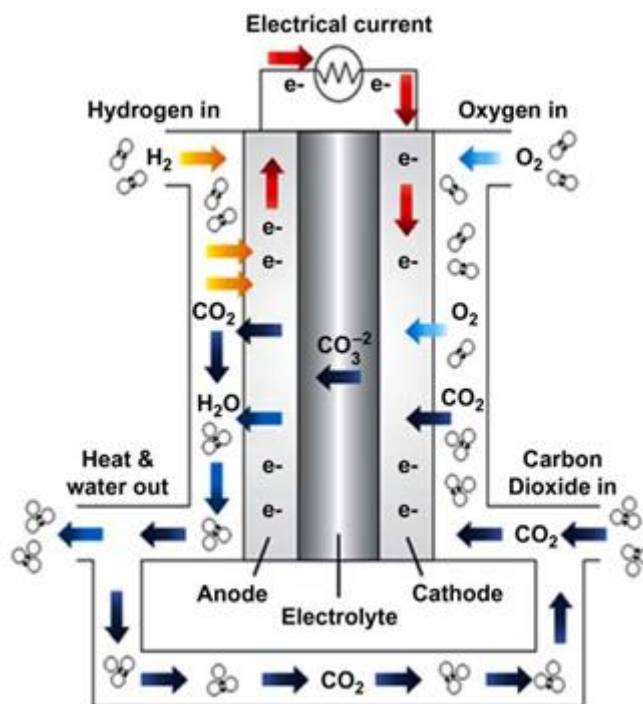


Figura 3.16 – Processo de funcionamento da célula de combustível de carbonato fundido. (adaptado de Breeze, 2017)

A alta temperatura de funcionamento desta célula possibilita que a reação da célula ocorra sem a necessidade de utilizar catalisadores de platina dispendiosos, podendo ser utilizados elétrodo mais baratos, à base de níquel. O ânodo é geralmente constituído por uma liga metálica de níquel, (níquel-crómio ou níquel-alumínio), enquanto o cátodo é de óxido de níquel. Este último irá dissolver-se lentamente no eletrólito de carbonato fundido, o que poderá assim limitar a vida útil da célula. Estes elétrodo são aplicados às superfícies externas da cerâmica porosa refratária que contém o eletrólito. Assim que a cerâmica refratária é aquecida, o eletrólito derrete e fornece a condutividade necessária ao ião carbonato para que a célula comece a funcionar. A temperatura de funcionamento é normalmente mantida no mínimo possível, tendo em conta o bom desempenho da célula, a fim de evitar a perda do eletrólito, que ocorre lentamente por evaporação, mas que acelera quanto mais alta for a temperatura. Uma secção transversal de uma MCFC é apresentada na Figura 3.17 (Breeze, 2017).

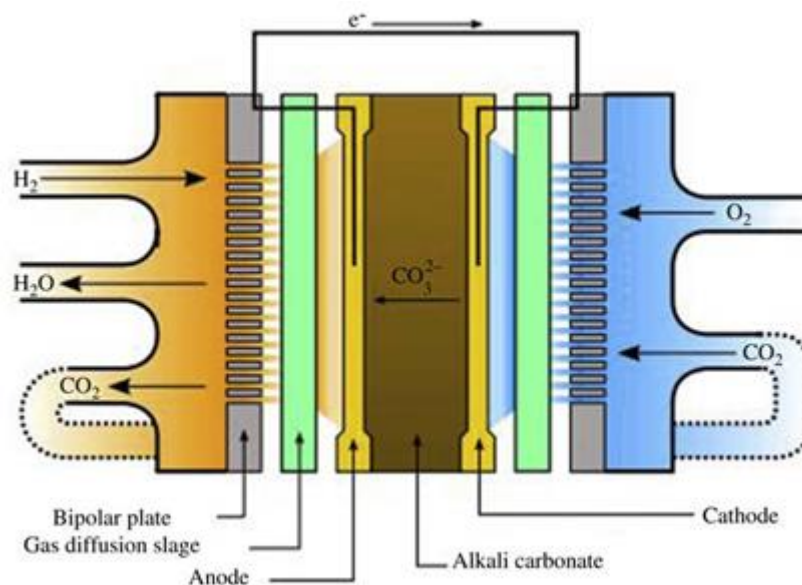


Figura 3.17 – Secção transversal de uma MCFC.
(adaptado de Breeze, 2017)

À semelhança das células de óxido sólido, a temperatura de funcionamento de uma MCFC também é alta o suficiente para que a reforma do gás natural seja realizada internamente com catalisadores simples à base de níquel. Isto permite que o reformador seja embutido na própria célula, possibilitando que a reforma do gás natural ou do biogás ocorra nos próprios eletrodos da célula. Esta é outra grande vantagem em comparação com as células de baixa temperatura. O calor produzido durante a reação no ânodo irá fazer a reforma, através da passagem do combustível juntamente com vapor de água, convertendo o hidrocarboneto em hidrogénio, necessário ao funcionamento da célula (equação 3.14). Apesar da reforma interna permitir um funcionamento mais eficiente, devido à estreita integração do reformador com a célula, que permite aproveitar o calor de forma mais eficiente, é comum, no entanto, a reforma ser realizada indiretamente utilizando uma câmara catalítica separada, adjacente ao ânodo, com o calor necessário para a reação a ser fornecido pelo próprio ânodo. O hidrogénio fornecido através da reforma do gás natural, contém, geralmente, algum monóxido de carbono, que é um contaminante para os catalisadores das células de baixa temperatura. Em contraste, o monóxido de carbono, nesta célula, pode reagir no ânodo, produzindo mais hidrogénio através de uma reação de substituição/deslocamento simples (equação 3.18) (Mekhilef *et al.*, 2012).



Em princípio, o monóxido de carbono também poderá reagir com os iões carbonato no ânodo e, assim, formar mais combustível alternativo para a célula. Na prática, esta última reação não desempenha um papel significativo na produção de eletricidade.

A tensão da célula é de 0,8 V. Para fornecer uma tensão mais alta, as células são empilhadas em série. Cada célula deve ser selada a partir da próxima, a fim de evitar a mistura dos gases no ânodo e no cátodo, situação que apresenta complexos desafios de engenharia, em virtude da alta temperatura, e, particularmente, para encontrar materiais que terão de resistir aos efeitos corrosivos do eletrólito (Breeze, 2017).

A razão pela qual se comprovou que vale a pena desenvolver uma célula tão complexa está na sua potencial eficiência de conversão teórica de 60%, embora as unidades existentes nas centrais de produção atuais só atinjam uma eficiência de cerca de 50%. Mesmo assim, esta eficiência é maior do que qualquer central térmica de ciclo simples que utilize um combustível fóssil. A alta temperatura de funcionamento de uma MCFC, tem potencial para combinar com um motor de calor termodinâmico, para assim obter uma maior eficiência. A alta temperatura permite que o combustível ou os gases de escape da célula, também possam acionar uma turbina a gás, permitindo a construção de centrais híbridas, o que, com esta configuração, a MCFC pode teoricamente ser capaz de atingir uma eficiência geral entre 75% e 80%. Em alternativa, o alto grau de calor produzido pela célula pode ser usado para cogeração ou para fornecer calor para um processo industrial (Breeze, 2017).

A **DMFC** é a mais recente adição ao grupo das células de combustível comerciais. É uma célula de membrana de polímero, semelhante no conceito às PEMFC, anteriormente mencionadas. Ao contrário das outras células de combustível, as DMFC utilizam metanol no ânodo, na sua forma líquida, em vez de hidrogénio. O metanol pode reagir diretamente no eletrodo da célula, sem necessidade de uma reforma externa, o que simplifica o processo e reduz os custos, tornando-a assim atrativa para o mercado de células muito pequenas, tanto para dispositivos portáteis como telemóveis e computadores ou como fonte de energia potencial para veículos. A novidade nesta célula é sua reação, que combina a reforma do metanol para gerar hidrogénio no ânodo da célula, com a reação desse hidrogénio no mesmo eletrodo para produzir eletricidade. O oxigénio fornecido ao cátodo através do ar, completa a reação da célula (Figura 3.18) (Kirubakaran *et al.*, 2009).

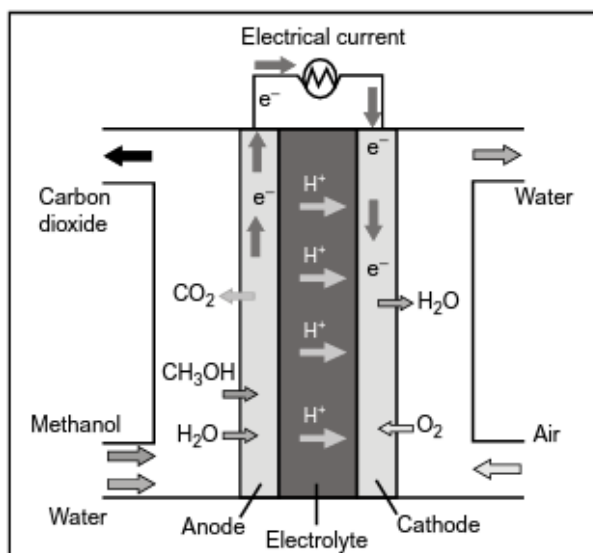


Figura 3.18 – Esquema de funcionamento de uma célula DMFC.
(adaptado de Breeze, 2017)

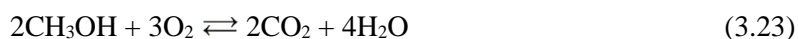
No ânodo têm lugar duas reações. A primeira é a reforma do metanol que, ao reagir com a água, produz dióxido de carbono e hidrogénio. A segunda é a clássica reação onde os átomos de hidrogénio libertam eletrões, com a migração dos respetivos iões – equações 3.19 e 3.20.



O oxigénio é fornecido ao cátodo através do ar. As suas moléculas vão ser adsorvidas pela superfície deste eléctrodo, dissociando-se de seguida em átomos de oxigénio que, por sua vez, vão captar eletrões vindos do circuito externo, formando iões de oxigénio que posteriormente vão-se combinar com os iões de hidrogénio (equações 3.21 e 3.22) (Mekhilef *et al.*, 2012).



A reação completa é a soma destas duas reações (equação 3.23).



3.3.4.4 As células de combustível e o biogás

Com a perspetiva de integração do biogás com células de combustível no Reino Unido, Torija *et al* (2015), realizaram um estudo em dois tipos de centrais de DA com maiores perspetivas de desenvolvimento naquele país, ou seja, na pecuária e nos resíduos alimentares. Compararam o desempenho dos motores de combustão interna em CHP, que são o padrão atual naquelas centrais, com as células de combustível estacionárias, de alta temperatura, na valorização

energética do biogás. Os resultados confirmaram que os projetos existentes de DA com centrais de CHP são ambientalmente positivos no mercado atual, mas os projetos que envolveram as células de combustível mostraram ser ambientalmente mais favoráveis, praticamente suprimindo as emissões de poluentes nocivos e diminuindo as emissões de CO₂.

Os fornecedores de células de combustível foram a *ClearEdge Power* (agora *Doosan Fuel Cell America*), com tecnologia PEMFC, a *FuelCell Energy*, com tecnologia MCFC e a *Bloom Energy*, com tecnologia SOFC, apresentando sistemas estacionários em CHP, na faixa dos 5 aos 2800 kW_e, que utilizaram o biogás proveniente de várias centrais de DA, umas trabalhando com biomassa oriunda da pecuária (BP) – estrume de animais – outras com biomassa proveniente de resíduos alimentares (BRA) (Torija *et al.*, 2015).

Conforme mostrado na Tabela 3.10, as centrais de DA com sistemas de células de combustível tiveram um desempenho ambiental superior às centrais convencionais com motores a gás. As emissões de NO_x, CO e Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs), apresentaram reduções em mais de 90% dos seus valores originais, em todos os casos, com a redução de emissões de CO₂ a situar-se na faixa de 29 a 41%. Além disso, também foram calculadas as emissões de CO₂ evitadas pela utilização de um combustível neutro em carbono, biogás em vez de gás natural e a não utilização de eletricidade da rede, que variaram entre os 43 e 83%, com as centrais de menor escala a terem os benefícios mais marcantes (Torija *et al.*, 2015).

Tabela 3.10 – Reduções de emissões alcançadas através da substituição de motores a gás por células de combustível em centrais de digestão anaeróbia (adaptado de Torija *et al.*, 2015).

	Emissões reduzidas por kWh _e (%)				CO ₂ evitado
	CO ₂	NO _x	CO	VOCs	(%)
BP1	33,5	99,8	99,1	97,7	83,3
BP2	40,6	97,6	94,6	93,9	58,1
BP3	34,1	99,7	96,7	95,0	66,1
BRA1	34,1	99,7	96,7	95,0	66,1
BRA2	30,5	99,6	95,2	94,3	50,3
BRA3	28,9	99,4	94,4	93,8	43,8

A quantidade de CO₂ evitada por kW_e de energia produzida foi de 3 a 3,5 t/ano para os motores a gás e cerca de 5 t/ano para as células de combustível, demonstrando que a utilização de células de combustível em centrais de DA, é mais benéfica relativamente aos motores de combustão interna a gás (Torija *et al.*, 2015).

A principal barreira para a adoção de células de combustível é o seu alto custo de capital. As reduções de custo necessárias para que as células de combustível comerciais igualem o desempenho económico dos motores a gás convencionais, em centrais de DA, são significativas (entre 2300 e 5200 euros/kW_e para este caso de estudo). Estas reduções serão, no entanto, alcançáveis a curto e médio prazo, com o aumento da procura destes sistemas e com o aumento da capacidade instalada (Torija *et al.*, 2015).

Se no futuro, eventualmente, poderão as células de combustível vir a tornar-se economicamente competitivas sem apoio político, no momento, para que a sua adoção seja uma realidade, será necessário esse apoio, que deverá vir na forma de subvenções de capital ou através de mecanismos que assegurem o financiamento acessível destes projetos. Em alguns casos específicos, estes projetos podem-se tornar atraentes no Reino Unido, com níveis modestos de apoio governamental, cerca de 2.300 euros/kW_e instalados. No entanto, se o governo negar apoio aos sistemas de células de combustível, parece razoável esperar uma adesão muito limitada por parte do mercado, pelo que se perderá uma forma altamente eficaz de alcançar a excelência ambiental (Torija *et al.*, 2015). Neste sentido, é recomendável o apoio às células de combustível.

4 A Célula de Combustível de Carbonato Fundido

4.1 História da célula de combustível de carbonato fundido

A pesquisa em células de combustível de alta temperatura começou na década de 1930, mas foi somente na década de 1950 que uma célula MCFC foi utilizada com sucesso por um longo período. Durante a década de 1960, o exército dos Estados Unidos da América (EUA) começou a interessar-se por esta tecnologia e, na década de 1970, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), instituiu um programa de pesquisa envolvendo dois parceiros industriais, a *MC Power Corporation* e a *Energy Research Corporation*, que acabaria por levar ao primeiro grande arranque comercial das MCFC. A *Energy Research Corporation*, em 1996/97, instalou e operou, na Califórnia, um projeto de demonstração de uma MCFC com 2MW de potência, patrocinado pelo DOE e pelo *Electric Power Research Institute*. A empresa, entretanto, em 1999, mudou o seu nome para *FuelCell Energy* e, no início da década seguinte, desenvolveu as primeiras unidades comerciais baseadas nesta tecnologia, sendo atualmente líder global no mercado de células de combustível estacionárias de carbonato fundido (Breeze, 2017).

As empresas japonesas também se interessaram por esta tecnologia e, no início da década de 1990, a *Ishikawajima Heavy Industries*, operou continuamente 10000 horas, uma MCFC de 1000 W. O trabalho foi realizado com o apoio da Organização Japonesa para o Desenvolvimento Industrial e Nova Energia. No entanto, na segunda década do século XXI, o desenvolvimento no Japão parou e nenhum sistema comercial ficou disponível (Breeze, 2017).

Atualmente, na Coreia do Sul, continua o desenvolvimento das MCFC, existindo no mercado unidades comerciais disponíveis. Neste país, a empresa coreana *POSCO Energy*, graças a um acordo de patentes com a *FuelCell Energy* construiu várias centrais de energia com tecnologia MCFC, incluindo uma instalação de 59 MW, o maior parque de células de combustível do mundo até hoje construído, que fornece energia e aquecimento urbano para a cidade de Hwaseong (Torija *et al.*, 2015).

A Figura 4.1 ilustra uma central CHP com célula de combustível de carbonato fundido da *FuelCell Energy*, modelo *SureSource 1500 TM*, de 1,4 MW, instalada no *Trinity College*, Connecticut, EUA. Esta central produz eletricidade e vapor a partir da mesma unidade de combustível, atingindo uma eficiência geral acima dos 70%. Como fica adjacente ao centro atlético da escola, o vapor produzido pela central, abastece o sistema de vapor centralizado daquele centro.



Figura 4.1 – Central com célula de combustível de carbonato fundido, da empresa *FuelCell Energy*, de 1,4 MW, no *Trinity College*, em Connecticut, EUA.
(<https://www.nenergybusiness.com/news/fuelcell-energy-sells-fuel-cell-power-plant-in-connecticut-to-aep/>)

4.2 Características da MCFC

A célula a combustível de carbonato fundido é a mais complexa de todas as células de combustível modernas, tanto em termos da sua reação quanto na sua construção, o que significa que só é economicamente viável em tamanhos e potências relativamente grandes, sendo uma das células de combustível de maior sucesso em grandes aplicações estacionárias. É uma célula de alta temperatura, funcionando em torno dos 650°C. O seu eletrólito é uma mistura de carbonatos de metais alcalinos que são sólidos à temperatura ambiente, mas ficam no estado líquido, à temperatura de funcionamento da célula. A elevada temperatura e o uso de um sal fundido, apresentam desafios de engenharia significativos, mas a célula é teoricamente capaz de uma eficiência muito alta (Breeze, 2017).

As células de combustível de alta temperatura têm várias vantagens, onde se inclui uma menor suscetibilidade ao “envenenamento” por monóxido de carbono, a capacidade de realizar a reforma dentro da própria célula e a disponibilidade de calor de alta qualidade, que pode ser usado para gerar mais energia ou fornecer calor para processos industriais, água quente ou aquecimento de espaços (Mench, 2008). Além disso, as reações no interior da célula ocorrem muito mais prontamente em temperaturas de funcionamento mais altas do que em temperaturas mais baixas, não havendo assim a necessidade de utilizar catalisadores construídos com metais

raros e bastante mais dispendiosos, para que as reações possam ter lugar (Breeze, 2017). Na Tabela 4.1 apresentam-se as características das MCFC.

Tabela 4.1 – Características da célula de carbonato fundido (adaptado de Mehmeti *et al.*, 2016).

Eletrólito	Carbonatos alcalinos
Eficiência elétrica	40 – 55%
Combustível	Hidrogénio, Gás natural, Biogás, Gás de aterro
Ânodo	Níquel-crómio ou níquel-alumínio
Cátodo	Óxido de níquel litiado
Oxidante	O ₂ /Ar
Temperatura de operação	600 – 650 °C
Tempo de vida	20 anos
Limites de tolerância às impurezas	
Ácido clorídrico (HCl)	<1 ppm
Amónia (NH ₃)	1 – 3% vol
Matéria particulada	10 – 100 ppm
TAR	<2000 ppm
Sulfureto de hidrogénio (H ₂ S), Sulfureto de carbonilo (COS)	<0,5 – 1 ppm
Halogénios	<1 ppm
Metais alcalinos	<1 ppm

Relativamente à eficiência elétrica da MCFC, a empresa *FuelCell Energy*, anunciou que os seus sistemas, desde 2016, podem agora atingir 60% de eficiência elétrica, em virtude de ter sido adicionado um terceiro módulo, que recupera o combustível não consumido nos primeiros dois módulos (Lanzini *et al.*, 2017).

4.3 Captura e sequestro de CO₂

Como a MCFC consome dióxido de carbono no cátodo e produz o mesmo gás no ânodo, esta célula de combustível torna-se um meio ativo de captura e sequestro de dióxido de carbono. Numa célula MCFC comercial padrão, o dióxido de carbono que é libertado no fluxo de ar no ânodo deve ser devolvido ao cátodo para apoiar a reação da célula e manter um nível estável de eletrólito (Figura 3.17) (Breeze, 2017). Também será possível projetar uma MCFC para captura de carbono, onde o combustível necessário para o cátodo seria retirado da exaustão de uma central a combustível fóssil, com gases de combustão altamente carregados com dióxido de carbono, como por exemplo, os gases de exaustão de uma turbina a gás, integrada, ou não, em ciclo combinado (Carapellucci *et al.*, 2017). Quando os gases de combustão passam pelo cátodo, o dióxido de carbono e o oxigénio reagem, formando iões carbonato que vão para a solução do eletrólito. A empresa americana *FuelCell Energy* está a desenvolver este conceito de

captura de carbono ativo com o apoio do DOE dos EUA. Na Itália, também a empresa *Ansaldo Energia*, está a desenvolver este conceito (Breeze, 2017).

Este conceito faria aumentar a eficiência geral de uma central, em comparação com a separação convencional de CO₂ pós-combustão, e reduziria as penalidades relativas à captura e armazenamento de carbono. Estima-se que a capacidade de uma central que opere com uma MCFC de 1 MW, em condições ideais de funcionamento, é de cerca de 11000 toneladas de remoção de CO₂ por ano (Mehmeti *et al.*, 2016). Estão a ser consideradas novas oportunidades de valorização deste gás como parte de uma economia circular e indústria sustentável. O dióxido de carbono é uma matéria-prima preciosa para a indústria química e a sua transformação em produtos, materiais e combustíveis com valor acrescentado, pode ajudar a fechar o ciclo do carbono, economizando energia e recursos naturais (Mehmeti *et al.*, 2016).

4.4 O biogás como combustível para as células de carbonato fundido

As células a combustível de carbonato fundido foram inicialmente desenvolvidas para usar gás natural como combustível, em virtude da existência de uma rede robusta de distribuição de gás natural nos mercados visados pela *FuelCell Energy* (FarooqueFarooque *et al.*, 2015). A insensibilidade da MCFC à contaminação por monóxido de carbono e dióxido de carbono, confere-lhe uma vantagem significativa comparativamente com células de temperatura mais baixa, como as PEMFC, PAFC e DMFC relativamente ao CO e às AFC quanto ao CO₂. A alta temperatura de funcionamento desta célula e a consequente insensibilidade às impurezas do combustível fornecido ao ânodo, permite que uma MCFC possa funcionar com uma variedade de combustíveis além do gás natural (Breeze, 2017).

Atualmente, existe um grande interesse no uso de combustíveis renováveis, como o biogás e o gás de síntese (*syngas*) da gaseificação de resíduos e biomassa. Estes combustíveis são misturas de hidrocarbonetos renováveis, que podem ser utilizados em células de combustível de alta temperatura, sem a necessidade de utilização de processos externos de reforma de combustível. Isto faz com que exista uma redução dos custos em comparação com os sistemas assentes em células de baixa temperatura que requerem H₂ puro (Mehmeti *et al.*, 2016).

Uma alternativa amplamente testada é o biogás gerado pela digestão anaeróbia, como combustível renovável e neutro em carbono, predominantemente constituído por metano e CO₂ de origem biológica, sendo que o calor proveniente da célula poderá ainda ser canalizado para o processo de digestão anaeróbia. O elevado teor de CO₂ no biogás tem um impacto negativo no desempenho da reação anódica de todas as tecnologias de células de combustível, incluindo a de carbonato fundido. No entanto, uma característica única das MCFC é que a perda de

desempenho no ânodo, devido à diluição do combustível, é compensada por um ganho de desempenho no cátodo, devido à maior concentração do reagente (CO_2) (Farooque *et al.*, 2015).

Na verdade, a diferença de potencial em circuito aberto numa MCFC, que utiliza biogás como combustível, é ligeiramente maior (aproximadamente 4 mV) do que uma MCFC que utiliza gás natural. Os desempenhos de várias centrais de MCFC, que operam com biogás e com gás natural em diferentes locais e com diferentes clientes, são comparados na Figura 4.2.

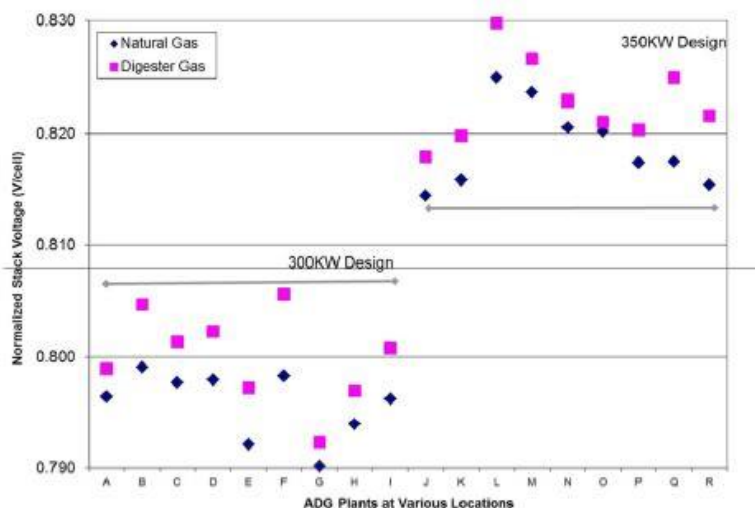


Figura 4.2 – Comparação da performance entre centrais com MCFC a biogás vs gás natural, em diferentes locais e diferentes clientes (adaptado de Farooque *et al.*, 2015).

Embora as composições do gás natural e do biogás sejam diferentes em todos os locais, podemos observar uma ligeira vantagem do desempenho do biogás sobre o gás natural em cada local. Em média, as centrais que trabalham com biogás têm uma eficiência de conversão maior, aproximadamente 0,5%, relativamente às que trabalham com gás natural (Farooque *et al.*, 2015).

Numa célula de combustível de carbonato fundido com reforma interna do combustível, aproximadamente dois terços do calor do subproduto da reação da célula são usados pela reação de reforma e a maior parte do terço restante do calor é removido pelo gás de alimentação do processo como calor sensível. Os fluxos do processo de alimentação do sistema a biogás têm maior capacidade de remoção de calor do que os sistemas de gás natural devido à maior quantidade de dióxido de carbono. Devido a esta maior capacidade de remoção de calor, as MCFC que utilizam biogás operam a uma temperatura mais baixa, aproximadamente 15 °C, do que um sistema a gás natural, com a mesma potência de saída (Farooque *et al.*, 2015).

Os potenciais problemas que possam surgir para as aplicações de biogás estão principalmente relacionados com a estabilidade do fornecimento deste combustível (fornecimento do biogás e

variações na sua composição química). Se o volume do fluxo, ocasionalmente, cair abaixo do nível necessário para a célula operar na carga total, a pressão do combustível torna-se muito baixa e a unidade desligar-se-á. O biogás também não estará disponível, caso seja necessário interromper a alimentação do digestor, devido à presença de elevadas concentrações de substâncias inibidoras da DA. Nesta situação, será necessário proceder à lavagem do conteúdo do digestor e iniciar outro processo com um novo substrato (Farooque *et al.*, 2015).

A solução para resolver os problemas acima descritos, será instalar uma linha de combustível de reserva com gás natural, que irá ser injetado na célula de combustível para a manter em operação, quando o fluxo de biogás baixar do limite permitido ou quando houver interrupção no digestor.

Para garantir uma produção de energia constante, a *FuelCell Energy* desenvolveu um sistema flexível de combustível que, de forma automática, muda ou mistura o combustível primário (biogás) com um combustível secundário (gás natural). A Figura 4.3 demonstra o funcionamento desta operação flexível de combustível. O fluxo de combustível muda automaticamente de biogás para gás natural, quando o digestor for desativado e, posteriormente, o sistema volta a injetar biogás em vez de gás natural, assim que o digestor ficar operacional, enquanto a produção de energia se mantém inalterável (Farooque *et al.*, 2015).

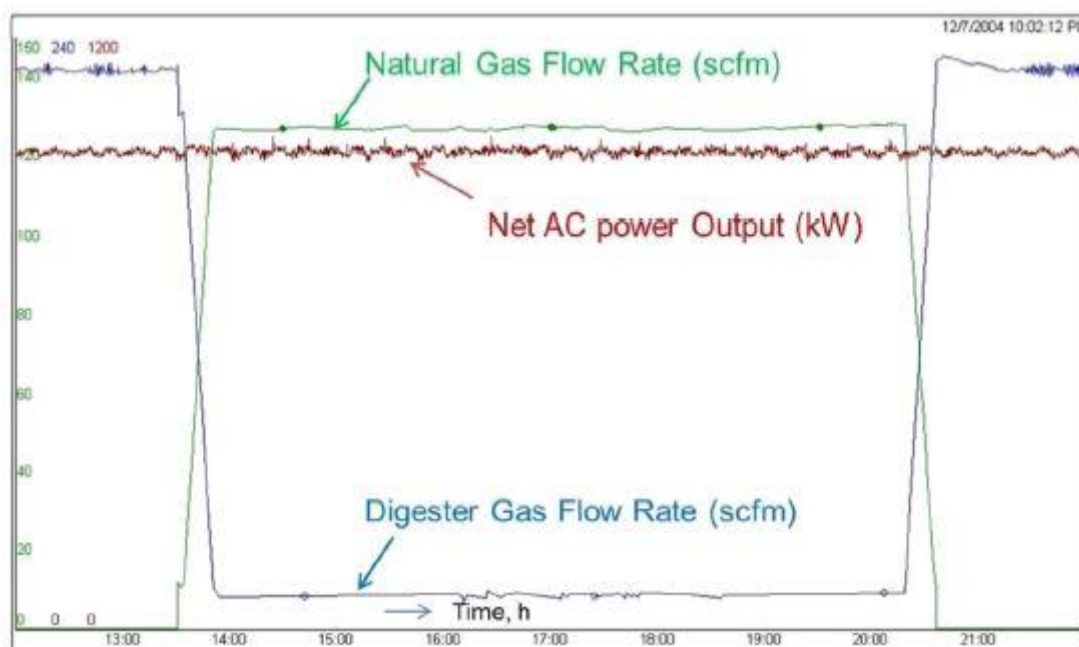


Figura 4.3 – Exemplo de uma alimentação flexível de combustível, com mudança automática de fluxo de combustível de biogás para gás natural (adaptado de Farooque *et al.*, 2015).

Esta capacidade de funcionamento com duplo combustível tornou-se parte integrante dos projetos de centrais a biogás da *FuelCell Energy*, a fim de mitigar as incertezas com o

abastecimento do fluxo de biogás à célula de combustível. Atualmente, todas as centrais de biogás que a empresa tem em funcionamento, têm a capacidade de trabalhar com duplo combustível (Farooque *et al.*, 2015).

4.4.1 Limpeza do gás combustível

Embora a flexibilidade do combustível seja uma grande vantagem para as células de carbonato fundido, será necessário efetuar a limpeza do gás combustível para que os contaminantes prejudiciais (como partículas, sulfureto de hidrogênio, hidrocarbonetos halogenados, siloxanos, entre outros), atinjam os níveis de tolerância das MCFC às impurezas indicados na Tabela 4.1, a fim de garantir um melhor desempenho e durabilidade da célula (Lanzini *et al.*, 2017). No entanto, esta limpeza é muito menos intensiva, com menores consumos energéticos e menores custos, relativamente ao *upgrading* do biogás para biometano (Carnevale e Lombardi, 2015).

Como já foi observado no Capítulo 2, o biogás pode ser produzido a partir da DA de biomassa, como lamas de ETAR, resíduos sólidos urbanos, resíduos agrícolas, entre outros. A sua composição e propriedades variam com o tipo de matéria-prima e com os vários parâmetros de operação utilizados no processo da DA. É constituído essencialmente por CH₄, CO₂ e por outros constituintes em concentrações menores, como vapor de água, H₂, vestígios de H₂S e outros contaminantes. A Tabela 4.2 fornece uma composição aproximada do gás natural e do biogás proveniente de diferentes fontes e potenciais contaminantes.

Tabela 4.2 – Composição típica e potenciais contaminantes do gás natural vs biogás de diferentes fontes (adaptado de Farooque *et al.*, 2015).

Composição (vol.%)	Gás natural	Biogás			
		ETAR	FORSU	Resíduos animais	Aterro
Metano	80 a 100	50 a 65	50 a 70	45 a 50	40 a 55
Dióxido de carbono	0 a 3	35 a 45	25 a 45	35 a 50	35 a 50
Azoto	0 a 3	0 a 5	0 a 5	0 a 5	0 a 20
Oxigénio	0 a 0,2	0 a 1	0 a 1	0 a 1	0,5 a 4
Hidrocarbonetos superiores	0 a 15	Insignificante	Insignificante	0 a 1	0 a 1
Impurezas (ppmv)					
H ₂ S	0 a 0,1	0 a 3000	0 a 10000	0 a 3000	0 a 2000
Enxofre não H ₂ S	0 a 10	0 a 1	0 a 1000	0 a 30	0 a 50
Halogénios	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	0 a 100

Os desafios da limpeza do biogás incluem compostos leves de enxofre, siloxanos e halogénios (principalmente na presença de humidade).

4.5 Análise de Ciclo de Vida e consumo de recursos relativos à valorização do biogás

Todos os processos envolvidos na vida de um produto resultam em impactos ambientais, devido ao consumo de recursos e às emissões para o Ambiente. A pegada ecológica da produção de energia tem vindo a ser considerada uma questão crucial entre cientistas, formuladores de políticas e o comum cidadão, em virtude das respetivas emissões e esgotamento de recursos. Assim, a avaliação e monitorização dos sistemas de produção de energia na perspetiva do ciclo de vida, são fundamentais para um desenvolvimento económico e tecnológico sustentável.

A ACV representa uma das ferramentas mais importantes no campo da ecologia industrial, projetada para auxiliar na gestão ambiental, no curto prazo e no desenvolvimento sustentável a longo prazo. A metodologia ACV foca-se na cadeia produtiva dos produtos ou serviços examinados, englobando fontes de energia primária, processos de produção de combustível e desenvolvimentos na tecnologia, seja no projeto, fabricação ou na utilização de um produto ou sistema (Mehmeti *et al.*, 2016).

No seu estudo de ACV, Carnevale e Lombardi (2015) tiveram como objetivo comparar os impactos ambientais e o consumo de recursos de três cenários diferentes, utilizando o biogás como combustível. As opções selecionadas e comparadas para o uso do biogás foram as seguintes:

- Biogás aplicado diretamente em MCI, para produção de CHP (Figura 4.4 a) – tem sido a alternativa mais difundida a nível internacional para produção em CHP;
- Biogás aplicado diretamente numa célula de MCFC, para a produção de CHP (Figura 4.4 b) – A utilização de células de carbonato fundido ainda não está muito difundida, mas torna-se um sistema bastante interessante, devido à sua típica alta eficiência de conversão;
- Transformação do biogás em biometano, através do sistema de lavagem com água de alta pressão (HPWS), para remoção do CO₂ e posterior injeção do biometano na rede de gás natural (Figura 4.4 c) – O *upgrading* do biogás para biometano é bastante comum no Norte da Europa e vem ganhando cada vez mais interesse em todo o mundo, na medida em que o biometano pode ser um substituto do gás natural.

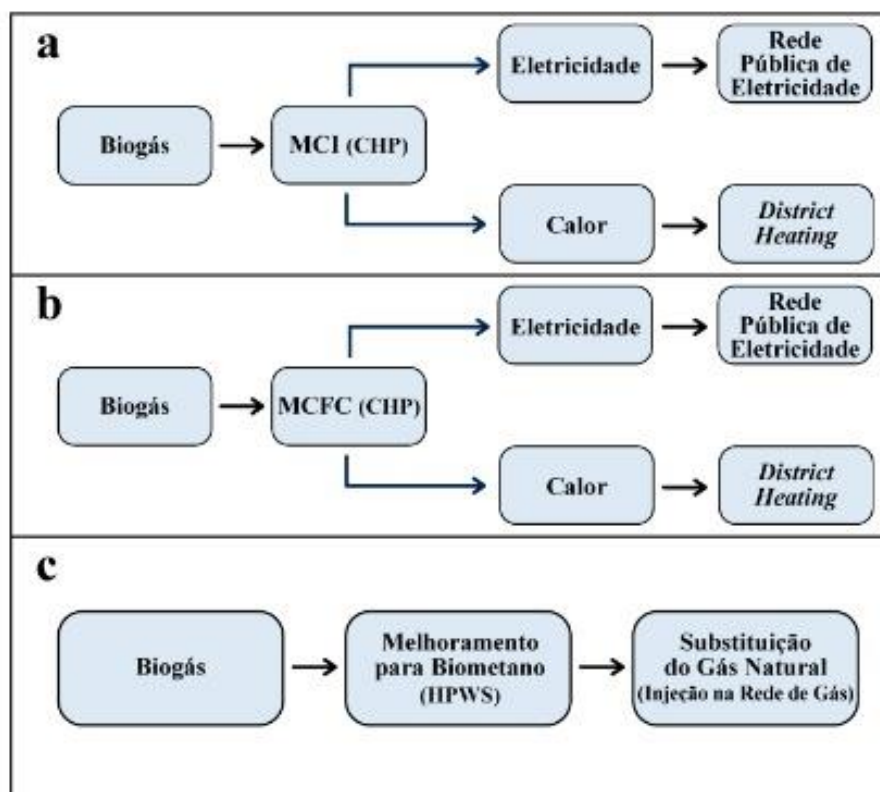


Figura 4.4 – (a) uso direto do biogás num MCI; (b) uso direto de biogás numa célula de combustível de carbonato fundido; (c) *upgrading* do biogás (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).

De acordo com o objetivo do estudo, a unidade funcional selecionada desta ACV foi 1 Nm³ (a 101325 Pa e 0°C) de biogás de entrada no sistema. A composição do biogás (60% em v/v de metano e 38,97% v/v de dióxido de carbono), foi considerada constante para os três cenários analisados, permitindo assim a sua comparação direta.

O limite do sistema incluiu as seguintes premissas:

- Aquisição de matérias-primas e emissões para os processos principais;
- Transporte;
- Produção e uso de combustíveis, eletricidade e calor;
- Uso e manutenção de equipamentos;
- Eliminação de resíduos e produtos do processo.

Como premissas adicionais foi considerado o seguinte:

- Não foram incluídos a fase de produção do biogás, bem como os seus impactes;
- A distribuição e transporte do biometano não foram incluídos;
- Foram considerados os impactes relacionados com o uso e manutenção dos equipamentos, mas não os decorrentes de sua produção;

- Impactes relativos à dessulfurização não foram considerados;
- Foram considerados os processos de destino final dos resíduos, como águas residuais e óleo lubrificante usado;
- Não foi considerada a eliminação do equipamento em fim de vida útil.

Os principais parâmetros assumidos para a caracterização técnica dos três cenários são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros técnicos assumidos para o MCI, MCFC e HPWS
(adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015)

	MCI	MCFC	Fonte
Eficiência elétrica	37 %	50 %	Média da literatura
Consumos elétricos parasitas	4 %	2 %	Média da literatura
Eficiência térmica	50 %	37 %	Média da literatura
Emissões	-	ecoinvent	Calculado da literatura
Manutenção, incluindo óleos de lubrificação	-	-	ecoinvent
Parâmetros calculados para o processo HPWS			
	Unidade	Valor	
Eficiência de remoção de CO ₂	%	99,36	
Recuperação de CH ₄	%	98,80	
Pureza do biometano em CH ₄	%	97,38	
Perdas de metano	%	1,20	
Produção específica de biometano	Nm ³ biometano/Nm ³ biogás	0,596	
Consumo específico de eletricidade	kWh/Nm ³ biogás	0,34	
Consumo específico de eletricidade	kWh/Nm ³ biometano	0,57	
Consumo específico de água	kg/Nm ³ biogás	4,00	
Produção específica de águas residuais	m ³ /Nm ³ biogás	0,00396	
Eficiência de remoção de CO ₂	%	99,36	

4.5.1 Resultados – avaliação do impacto ambiental

Os resultados foram apresentados de acordo com a Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida, que examinou os dados de entrada e saída do inventário de massa e energia para o sistema, a fim de traduzir e melhor identificar a sua possível relevância e representatividade ambiental. Usou-se, sempre que possível, indicadores numéricos para assuntos ou categorias específicas que refletem de alguma maneira a carga ambiental do sistema ou o esgotamento de recursos para essa categoria. Este perfil, com possível análise e ponderação adicional, tem como objetivo

fornecer uma perspetiva adicional útil sobre a possível significância ambiental em uma ou mais áreas gerais de recursos, ambiente natural e saúde humana.

Neste estudo foram utilizados indicadores ambientais de acordo com o método Eco-indicador'95. Este método utiliza nove indicadores de impacto ambiental:

- Efeito de estufa;
- Destruição do ozono;
- Acidificação;
- Eutrofização;
- Emissão de metais pesados;
- Compostos carcinogénicos;
- *Smog* de inverno;
- *Smog* de verão;
- Emissão de pesticidas.

A estes indicadores foram adicionados outros dois – consumo de energia primária e resíduos sólidos gerados. Os resultados apresentados relativos ao potencial de aquecimento global, não incluíram as emissões de CO₂ de origem biogénica, mas apenas emissões de CO₂ de origem fóssil. De facto, as emissões biogénicas de CO₂, produzidas durante a produção do biogás, podem ser consideradas neutras. Para as categorias de pesticidas e resíduos sólidos não foram obtidos impactos significativos.

4.5.2 Cenário MCI

Para este cenário, os valores dos indicadores foram predominantemente negativos (benéficos) e isto deveu-se à produção de eletricidade e calor do MCI e aos respetivos efeitos evitados. Todos os demais subprocessos, como o óleo lubrificante – produção e eliminação – manutenção e emissões diretas, representam os impactos positivos (nocivos), quase sempre desprezíveis em relação à magnitude dos negativos (Figura 4.5).

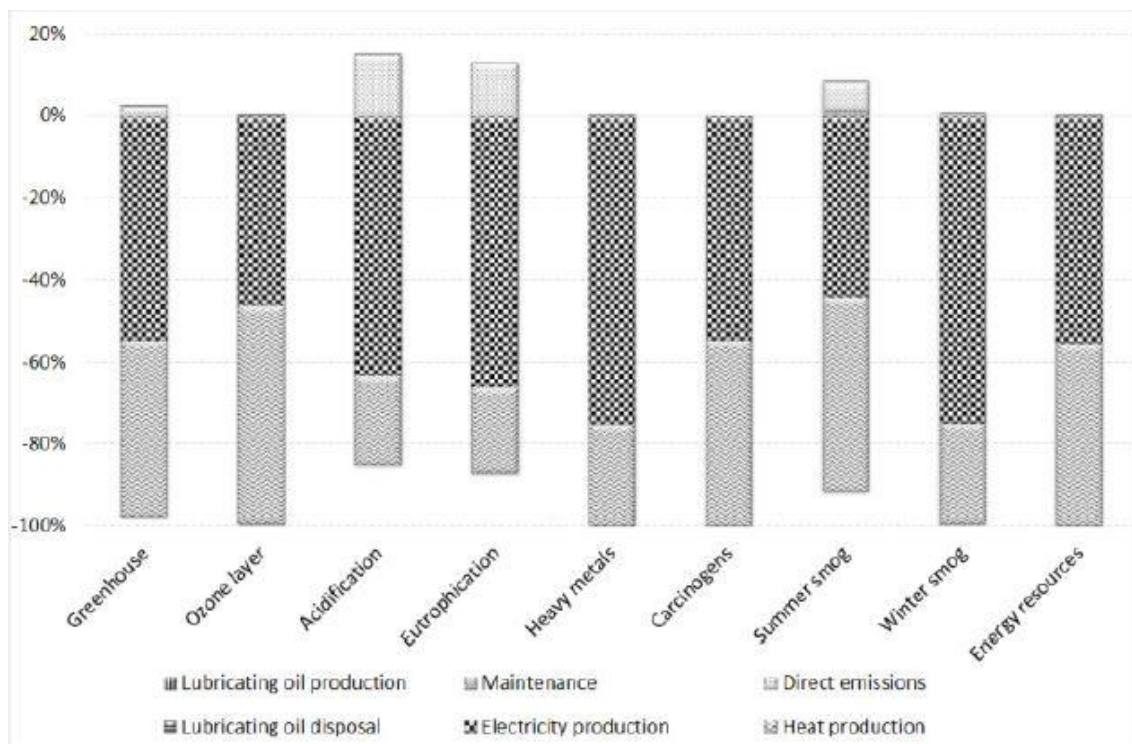


Figura 4.5 – Contribuição de cada subprocesso do sistema para cada categoria de impacto, no cenário MCI (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).

Os impactos positivos mais importantes tiveram origem nas emissões diretas do MCI, que afetaram principalmente os indicadores de acidificação, eutrofização e *smog* de verão, com percentagens de 21%, 17% e 9% para cada valor total, respetivamente. As perdas de metano, que estão incluídas no cálculo das emissões diretas, tiveram um impacto muito limitado nos impactos totais do efeito de estufa, com uma percentagem de 2%. No geral, foi possível destacar que os impactos evitados relacionados com a produção de eletricidade foram maiores do que os impactos evitados relacionados com a produção de calor.

4.5.3 Cenário MCFC

Os resultados da avaliação de impacto para este cenário, foram quase exclusivamente impactos negativos, resultado das emissões diretas insignificantes das células de combustível. Também os benefícios, em termos de impactos negativos, referentes à produção evitada de eletricidade e calor, foram muito elevados. Além disso, o subprocesso relativo à manutenção, aparentemente, não afetou os valores gerais dos indicadores do método Eco-indicador'95 (Figura 4.6).

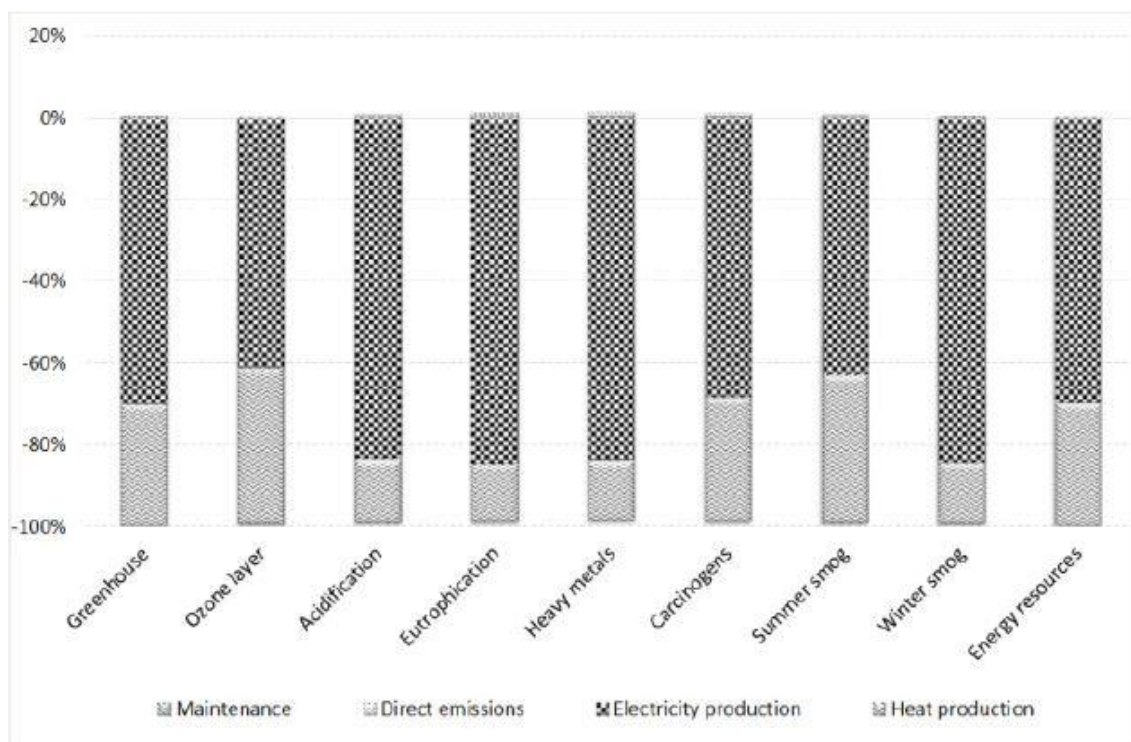


Figura 4.6 - Contribuição de cada subprocesso do sistema para cada categoria de impacto, no cenário MCFC (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).

4.5.4 Cenário biometano

Neste cenário, os impactos negativos resultaram exclusivamente da produção de biometano – produção evitada – e emissões de CO₂ evitadas através da utilização final do biometano no lugar do gás natural. Os principais impactos positivos resultaram do consumo de energia elétrica necessário para a operação de HPWS, tratamento de efluentes e emissões diretas.

O consumo de eletricidade mostrou afetar muito as categorias de acidificação, eutrofização, metais pesados, compostos carcinogénicos e *smog* de inverno. Se para a acidificação e *smog* de verão, os impactos positivos foram quase totalmente contrabalançados pelos impactos negativos relacionados com a produção de biometano, já o mesmo não aconteceu para a eutrofização, metais pesados e compostos carcinogénicos (Figura 4.7).

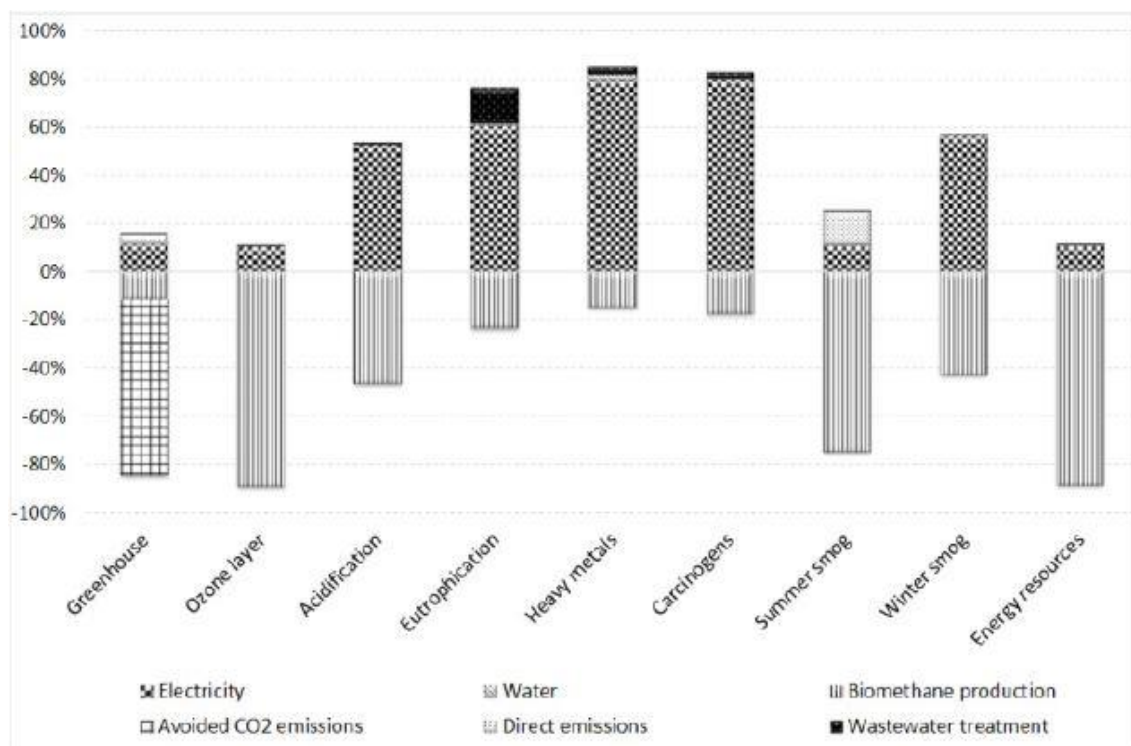


Figura 4.7 - Contribuição de cada subprocesso do sistema para cada categoria de impacto, no cenário HPWS (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).

4.5.5 Comparação

A Tabela 4.4 mostra a comparação direta dos valores totais obtidos através do método utilizado, calculados para cada cenário. A última linha relata o valor final ponderado e normalizado do Eco-indicator'95. O cenário referente à MCFC, surge claramente como o melhor cenário para todas as categorias de impacto, seguido pelo cenário do MCI e pelo cenário do biometano.

Tabela 4.4 – Comparação dos resultados de impacto do ciclo de vida obtidos para os diferentes cenários (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).

Categoria de impacto	Unidade	MCI	MCFC	Biometano
		Com CHP	Com CHP	
Efeito de estufa	kg CO ₂	-2,07E+00	-2,35E+00	-1,10E+00
Destruição da camada de ozono	kg CFC11	-2,04E-07	-2,13E-07	-1,10E-07
Acidificação	kg SO ₂	-6,33E-03	-9,32E-03	1,31E-04
Eutrofização	kg PO ₄	-1,43E-03	-2,06E-03	1,81E-04
Metais pesados	kg Pb	-3,02E-05	-3,69E-05	3,26E-06
Compostos carcinogénicos	kg B(a)P	-1,29E-07	-1,41E-07	9,35E-09
Pesticidas	kg act.subst	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
<i>Smog</i> de verão	kg C ₂ H ₄	-3,48E-04	-4,03E-04	-1,28E-04
<i>Smog</i> de inverno	kg SPM	-5,44E-03	-6,71E-03	1,70E-04
Recursos energéticos	MJ PCI	-3,65E+01	-4,04E+01	-2,23E+01
Resíduos sólidos	kg	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Eco indicador 95	Eco-point	-4,40E-03	-5,50E-03	1,13E-04

A fim de destacar a importante contribuição da recuperação de calor nos cenários MCI e MCFC, foi feita uma modificação aos dados do inventário, onde foi excluída a recuperação de calor. Nesta condição, a distância entre os valores dos cenários MCI e MCFC, ficaram reduzidas, relativamente ao biometano, conforme podemos observar também na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Comparação dos resultados de impacto do ciclo de vida obtidos para os diferentes cenários, não tendo em conta a recuperação de calor (adaptado de Carnevale e Lombardi, 2015).

Categoria de impacto	Unidade	MCI	MCFC	Biometano
		Sem CHP	Sem CHP	
Efeito de estufa	kg CO ₂	-1,14E+00	-1,65E+00	-1,10E+00
Destruição da camada de ozono	kg CFC11	-9,37E-08	-1,31E-07	-1,10E-07
Acidificação	kg SO ₂	-4,35E-03	-7,84E-03	1,31E-04
Eutrofização	kg PO ₄	-1,03E-03	-1,76E-03	1,81E-04
Metais pesados	kg Pb	-2,27E-05	-3,13E-05	3,26E-06
Compostos carcinogénicos	kg B(a)P	-7,07E-08	-9,72E-08	9,35E-09
Pesticidas	kg act.subst	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
<i>Smog</i> de verão	kg C ₂ H ₄	-1,50E-04	-2,55E-04	-1,28E-04
<i>Smog</i> de inverno	kg SPM	-4,08E-03	-5,69E-03	1,70E-04
Recursos energéticos	MJ PCI	-2,03E+01	-2,83E+01	-2,23E+01
Resíduos sólidos	kg	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Eco indicador95	Eco-point	-3,14E-03	-4,56E-03	1,13E-04

Este estudo realizado por Carnevale e Lombardi (2015) permitiu avaliar os impactes ambientais relativos a três diferentes cenários para utilização direta do biogás, aplicando a metodologia de Análise de Ciclo de Vida. Os resultados obtidos na fase de avaliação de impacto, realizada de acordo com o método do Eco-indicador95, mostraram claramente que o cenário MCFC foi o melhor, com os maiores efeitos evitados em todas as categorias de impacto.

O cenário relativo ao MCI também obteve valores muito favoráveis em todas as categorias de impacto, mas não pode competir com a maior eficiência elétrica da MCFC, nem com as menores emissões diretas. O cenário de biometano mostrou impactes evitados apenas para as categorias de efeito de estufa, destruição da camada de ozono, *smog* de verão e recursos energéticos. Os impactes efetivos deveram-se principalmente ao consumo de energia do processo HPWS, seguido do tratamento de efluentes e, em menor grau, às perdas de metano durante o processo. Mesmo quando não existiu aproveitamento de calor, a célula de combustível de carbonato fundido, demonstrou ser a melhor opção.

5 Conclusões

A digestão anaeróbia é um método de gestão de resíduos com claros benefícios ambientais, em virtude de fazer parte de um esquema integrado único que oferece três serviços benéficos essenciais: gestão de resíduos, reciclagem de nutrientes e fornecimento de energia. Os seus produtos finais são o biogás (um biocombustível que pode substituir o gás natural e ser valorizado energeticamente) e um resíduo orgânico denominado digerido que pode ser utilizado como biofertilizante para enriquecimento de solos agrícolas e florestais. Neste sentido, a DA, poderá ter um papel importante no que diz respeito à gestão da FORSU, das lamas de ETAR e aos resíduos agrícolas e florestais, pois irá contribuir para reduzir a massa e o volume destes resíduos, eliminando a maioria dos microrganismos patogénicos presentes e para otimizar os custos operacionais dos respetivos sistemas.

No que diz respeito à valorização energética do biogás, a sua aplicação direta em motores alternativos é, atualmente, a norma dominante. Contudo, o desempenho ambiental da DA poderá ser significativamente aprimorado, dando um passo em frente na busca pela excelência ambiental, através do uso direto do biogás em células de combustível de carbonato fundido. A utilização destas células, poderá proporcionar um incremento acentuado nas emissões evitadas de CO₂ por uma central de DA e irá reduzir virtualmente as restantes emissões poluentes. Uma vantagem adicional neste tipo de sistemas é a capacidade das MCFC de funcionarem com duplo combustível, ou seja, na falta do biogás, podem utilizar hidrogénio verde (obtido através da eletrólise da água por intermédio de eletricidade proveniente de fontes renováveis – eólica e fotovoltaica), gás de síntese (CO + H₂) proveniente da gaseificação da biomassa ou biometano ou gás natural, mantendo assim ininterrupta a produção de energia, mesmo em alturas em que a central de DA não está a funcionar.

A MCFC, sendo uma célula de alta temperatura, possui outras vantagens, como a capacidade de realizar a reforma dentro da própria célula e a disponibilidade de calor de alta qualidade que pode ser usado para gerar mais energia ou fornecer calor para processos industriais, água quente ou aquecimento de espaços. Além disso, as reações no interior da célula ocorrem muito mais prontamente em temperaturas elevadas, não havendo necessidade de utilizar catalisadores construídos com metais raros e bastante mais dispendiosos.

A relativa complexidade de uma MCFC faz com que não seja económico fabricar e trabalhar com unidades com pouca potência. Isto significa que estas células de combustível não são adequadas para pequenas instalações comerciais e domésticas de energia estacionária, mas instituições como hospitais, centros escolares e universitários e outras empresas que possuam

operações comerciais de maior porte, que necessitem de utilizar tanto eletricidade como um alto grau de calor, serão os seus potenciais clientes.

A principal barreira para a adoção das MCFC, é o seu alto custo de capital que se estima entre 4000 e 5000 euros por kW instalado, o que é mais alto do que praticamente qualquer outra tecnologia de geração de energia. No entanto, a redução destes custos poderá ser alcançável, a curto e médio prazo, se houver um aumento da procura destes sistemas, implantando-se uma economia de escala que aumente os volumes de produção e o aumento da capacidade instalada. Isto também será um desafio para os fabricantes, pois irá requerer maior desenvolvimento e pesquisa tecnológica na produção dos componentes, maior durabilidade dos sistemas, processos de produção em série simplificados, o que levará a um uso mais eficiente dos recursos e melhor desempenho ambiental. Por exemplo, uma forma de reduzir os materiais com maiores níveis de impacto, em particular o níquel dos elétrodo, seria a sua reciclagem, que levaria a uma redução nos custos e a uma economia mais circular.

Assim, dando cabimento ao PNEC 2030, apresentado pelo estado português e ao programa político Pacto Ecológico Europeu, fará todo o sentido adotar e fomentar a DA e valorização do biogás, através das células de combustível de carbonato fundido, a fim de reduzirmos virtualmente as emissões poluentes e contribuirmos ativamente na captura e sequestro de dióxido de carbono, contribuindo assim para alcançar uma economia de baixo carbono até 2050. Neste sentido, o apoio político e financeiro será essencial para este tipo de projetos, para que não se perca uma forma altamente eficaz de alcançar a excelência ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbasi T., Tauseef S.M., Abbasi S.A., 2012. *Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 3228–3242. doi:10.1016/j.rser.2012.02.046
- Abdeshahian P., Lim J. S., Ho W. S., Hashim H., Lee C. T., 2016. *Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 60 714–723. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.117>
- Acordo de Paris, 2015. Novo acordo mundial sobre as alterações climáticas alcançado durante a 21.^a sessão da Conferência das Partes em Paris – COP 21 – acedido em 15-01-2020: <https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/climate-change/paris-agreement/>
- Appels L., Baeyens J., Degre`ve J., Dewil R., 2008. *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*. Progress in Energy and Combustion Science 34 755–781. doi:10.1016/j.peccs.2008.06.002
- Breeze P., 2017. *Fuel Cells*. Academic Press, an imprint of Elsevier. ISBN: 978-0-08-101039-6
- Carapellucci R., Cipollone R., Di Battista D., 2017. *Modeling and characterization of molten carbonate fuel cell for electricity generation and carbon dioxide capture*. Energy Procedia 126, 477 – 484. 10.1016/j.egypro.2017.08.228
- Carnevale E., Lombardi L., 2015. *Comparison of Different Possibilities for Biogas Use by Life Cycle Assessment*. Energy Procedia 81, 215–226. doi:10.1016/j.egypro.2015.12.088
- Castro R., 2012. *Uma Introdução às Energias Renováveis: Eólica, Fotovoltaica e Mini-Hídrica*. Coleção Ensino da Ciência e da Tecnologia, IST Press. ISBN: 978-972-8469-01-6
- Chen Y., Cheng J. J., Creamer K. S., 2008. *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. Bioresource Technology 99 4044–4064. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057
- Comissão Europeia, 2016. Energia Limpa para todos os Europeus – desbloquear o potencial de crescimento da Europa. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pt/IP_16_4009 (acedido em 09-01-2020)
- Comissão Europeia, 2019. Comunicado de imprensa. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pt/ip_19_6691 (acedido em 25-01-2020)
- Czyrnek-Delêtre M.M., Smyth B.M., Murphy J.D., 2017. *Beyond carbon and energy: The challenge in setting guidelines for life cycle assessment of biofuel systems*. Renewable Energy 2017; 105:436–48. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.11.043>
- Elmer T., Worall M., Wu S., Riffat S. B., 2015. *Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 42, 913 – 931. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.080>
- Environmental Protection Agency (EPA), 2007. Biomass Combined Heat and Power: Catalog of Technologies, Combined Heat and Power Partnership. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/biomass_combined_heat_and_power_catalog_of_technologies_v.1.1.pdf
- Environmental Protection Agency (EPA), 2017. Catalog of CHP Technologies, Combined Heat and Power Partnership. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/catalog_of_chp_technologies.pdf

Estratégia dos Biorresíduos, 2020. Secretaria de Estado do Ambiente, Ministério do Ambiente e da Ação Climática. <https://apambiente.pt/residuos/estrategia-dos-biorresiduos> (acedido em 20-02-2021)

Farooque M., Leo A., Rauseo A., Wang J-Y., 2015. *Efficient and ultra-clean use of biogas in the fuel cell - the DFC experience*. Energy, Sustainability and Society. DOI 10.1186/s13705-015-0041-0

Grosser A., Neczaj E., Singh B.R., Almås Å.R., Brattebø H., Kacprzak M., 2017. *Anaerobic digestion of sewage sludge with grease trap sludge and municipal solid waste as co-substrates*. Environmental Research 155, 249–260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2017.02.007>

Hakawati R., Smyth B.S., McCullough G., De Rosa F., Rooney D., 2017. *What is the most energy efficient route for biogas utilization: Heat, electricity or transport?* Applied Energy 206, 1076–1087. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.068>

Isa N. M., Tan C. W., Yatim A.H.M., 2017. *A comprehensive review of cogeneration system in a microgrid: A perspective from architecture and operating system*. 1364-0321/Published by Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.034>

Jain S., Jain S., Wolf I. T., Lee J., Tong Y. W., 2015. *A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 52 142–154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.091>

Kirubakaran A., Jain S., Nema R.K., 2009. *A review on fuel cell technologies and power electronic interface*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 2430–2440. doi:10.1016/j.rser.2009.04.004

Kothari R., Pandey A.K., Kumar S., Tyagi V.V., Tyagi S.K., 2014. *Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 39, 174–195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.011>

Lanzini A., Madi H., Chiodo V., Papurello D., Maisano S., Santarelli M., Van herle, J., 2017. *Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: Degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods*. Progress in Energy and Combustion Science 61, 150-188. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.002>

Leung D.Y.C., Wang J., 2016. *An overview on biogas generation from anaerobic digestion of food waste*. International Journal of Green Energy 13:2, 119-131. <http://dx.doi.org/10.1080/15435075.2014.909355>

Liu M., Shi Y., Fang F., 2014. *Combined cooling, heating and power systems: A survey*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 35 1–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.054>

Mao C., Feng Y., Wang X., Ren G., 2015. Renewable and Sustainable Energy Reviews 45 540–555. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>

Mehmeti A., Santoni F., Pietra M. D., McPhail S. J., 2016. *Life cycle assessment of molten carbonate fuel cells: State of the art and strategies for the future*. Journal of Power Sources 308, 97-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.023>

Mekhilef S., Saidur R., Safari A., 2012. *Comparative study of different fuel cell technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 981– 989. doi:10.1016/j.rser.2011.09.020

- Mench M., 2008. *Fuel Cell Engines*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. ISBN 978-0-471-68958-4
- Metz B., Davidson O.R., Bosch P.R., Dave R., Meyer L.A., 2007. IPCC, 2007: *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., XXX pp.
- Olsson L., Hjalmarsson L., Wikström M., Larsson M., 2015. *Bridging the implementation gap: combining backcasting and policy analysis to study renewable energy in urban road transport*. Transport Policy 37, 72–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tranpol.2014.10.014>
- Patrizio P., Leduc S., Chinese D., Dotzauer E. e Kraxner F., 2015. *Biomethane as transport fuel – a comparison with other biogás utilization pathways in northern Italy*. Applied Energy 157, 25–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.074>.
- PEE – Pacto Ecológico Europeu, 2019. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pt, acedido em 21-01-2021.
- Pérez-Camacho M.N., Curry R., Cromie T., 2019. *Life cycle environmental impacts of biogas production and utilisation substituting for grid electricity, natural gas grid and transport fuels*. Waste Management 95, 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.045>
- Petit-Boix A, Llorach-Massana P, Sanjuan-Delmás D, Sierra-Pérez J, Vinyes E, Gabarrell X, Rieradevall J, Sanyé-Mengual E, 2017. *Application of life cycle thinking towards sustainable cities: A review*, Journal of Cleaner Production. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.030
- PNEC 2030 – Plano Nacional Integrado Energia e Clima 2021-2030, 2020. Resolução do Conselho de Ministros n.º 53/2020, XXII Governo de Portugal. Diário da República n.º 133, 1ª série, 10 de julho de 2020.
- Pöschl M, Ward S, Owende P., 2010. *Evaluation of energy efficiency of various biogás production and utilization pathways*. Applied Energy 87 3305–3321. doi:10.1016/j.apenergy.2010.05.011
- Pramanik S. K., Suja F. B., Zain S. M., Pramanik B. K., 2019. *The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints*. Bioresource Technology Reports 8, 100310. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100310>
- Programa de Trabalho da Comissão Europeia, 2021. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões. https://ec.europa.eu/info/publications/2021-commission-work-programme-key-documents_en, acedido em 25-01-2021
- REA, 2019. Relatório do Estado do Ambiente, Portugal. Resíduos (Fichas temáticas – Produção e gestão de resíduos urbanos). <https://rea.apambiente.pt/>
- Resolução do Conselho de Ministros, n.º 20/2013, de 28 de fevereiro, XIX Governo de Portugal. Aprova o Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética para o período 2013-2016 e o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis para o período 2013-2020: Diário da República n.º 70/2013, 1ª série, 10 de abril de 2013
- RNC2050, 2019. Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050. Aprovado na Resolução do Conselho de Ministros n.º 107/2019, do XXII Governo de Portugal. Diário da República n.º 123/2019, Série I de 01 de julho.

- Romdhana M. H., Lecomte D., Ladevie B., Sablayrolles C., 2009. *Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge*. Process Safety and Environmental Protection 87, 377–386. doi:10.1016/j.psep.2009.08.003
- Seadi T. Al, Rutz D., Prassl H., Kottner M., Finsterwalder T., Volk S., Janssen R., 2008. Biogas Handbook. Published by University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, DK-6700 Esbjerg, Denmark. ISBN 978-87-992962-0-0
- Sharaf O. Z., Orhan M. F., 2014. *An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32, 810–853. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>
- Slorach P. C., Jeswani H. K., Cuéllar-Franca R., Azapagic A., 2019. *Environmental and economic implications of recovering resources from food waste in a circular economy*. Science of the Total Environment 693 133516. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.322>
- Torija S., Castillo-Castillo A., Brandon N. P., 2015. *The Prospects for Biogas Integration with Fuel Cells in the United Kingdom*. DOI: 10.1002/fuce.201500047
- Trianni A., Cagno E, Farné S., 2015. *Barriers, drivers and decision-making process for industrial energy efficiency: a broad study among manufacturing small and medium-sized enterprises*. Applied Energy. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.02.078>
- Vasco-Correa J., Khanal, S., Manandhar, A., & Shah, A., 2018. *Anaerobic digestion for bioenergy production: Global status, environmental and techno-economic implications, and government policies*. Bioresource Technology 247, 1015–1026. doi:10.1016/j.biortech.2017.09.004
- Wang J., You S., Zong Y., Træholt C., Dong Z. Y., Zhou Y., 2019. *Flexibility of combined heat and power plants: A review of technologies and operation strategies*. Applied Energy 252 (2019) 113445. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113445>
- Wilberforce T., Alaswad A., Palumbo A., Dassisti M., Olabi A.G., 2016. *Advances in stationary and portable fuel cell applications*. International journal of hydrogen energy, 1 – 14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.057>
- Wu B., Zhang X., Shang D., Bao D., Zhang S., Zheng T., 2016. *Energetic-environmental-economic assessment of the biogas system with three utilization pathways: combined heat and power, biomethane and fuel cell*, Bioresource Technology. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.026>
- Zhang A., Shen J., Ni Y., 2015. *Anaerobic digestion for use in the pulp and paper industry and other sectors: an introductory mini-review*. BioResources 10, 8750–8769. DOI: 10.15376/biores.10.4.Zhang
- Zhang C., Su H., Baeyens J., Tan T., 2014. *Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 38, 383–392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038>
- Zhang G., Zhao Q., Jiao Y., Wang K., Lee D.J., Ren N., 2012. *Efficient electricity generation from sewage sludge using biocathode microbial fuel cell*. Water Research. 46, 43–52. doi:10.1016/j.watres.2011.10.036